АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е. Л. ГЕФТЕР

ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1960

ОТВЕТСТВЕННЫЕ РЕДАКТОРЫ:

академик М. И. КАБАЧНИК
и член-корр. АН СССР В. В. КОРШАК

ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия высокомолекулярных соединений в последние десятилетия выделилась в самостоятельный важный раздел органической химии. Эти соединения имеют большой теоретический интерес и важнейшее прикладное значение.

Различные виды каучуков, пластических масс, органических стекол, синтетических волокон находят широкое применение в самых разнообразных отраслях народного хозяйства.

С каждым днем растут технические требования, предъявляемые промышленностью к новым синтетическим материалам в отношении их механической прочности, химической стойкости, термостойкости и т. п. Многообразие этих требований уже не может удовлетворяться соединениями, молекулы которых состоят только из углерода, водорода и кислорода, а это приводит к необходимости создания полимеров из мономеров более сложного состава. Поэтому, наряду с развитием способов синтеза и переработки чисто органических высокомолекулярных соединений, получаемых на основе непредельных углеводородов, непредельных простых и сложных эфиров, полиэфиров и т. д., химической науке и промышленности все чаще приходится обращаться к веществам, содержащим азот, галоиды, кремний, фосфор, титан, бор и другие элементы. Все более широкое применение находят полиамиды, поливинилхлорид, фторопласты, полисилоксаны и т. д. Быстрое развитие этих разделов химии высокомолекулярных соединений настоятельно требует обобщения многочисленных экспериментальных и теоретических исследований в указанных областях.

Эта задача становится чрезвычайно актуальной в наши дни, в свете решений Майского пленума (1958 г.) ЦК КПСС и XXI съезда КПСС о всемерном развитии химической науки и промышленности, особенно в области высокомолекулярных соединений.

Общие закономерности процессов получения и фактический материал по синтезам и переработке «чисто органических», азот- и кремнесодержащих смол обстоятельно освещены в монографиях Коршака, Эллиса, Лосева и Петрова, Шорыгиной, Андрианова и Соболевского, Барга и других авторов; однако подобных трудов, касающихся других элементоорганических высокомолекулярных соединений, пока нет.

Важное место среди таких веществ занимают фосфорсодержащие высокомолекулярные соединения, химия которых в последние годы развивается особенно быстро. При этом оказалось, что многие фосфорсодержащие смолы обладают рядом ценных свойств (высокой термостабильностью, огнестойкостью, иногда доходящей до негорючести, инертностью ко многим химическим реактивам и т. д.); не удивительно поэтому, что эти соединения сделались предметом обширных исследований. В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал по синтезу разнообразных высокомолекулярных фосфорорганических веществ. Изучение свойств этих полимеров позволило наметить основные пути их использования в различ-

ных областях промышленности и техники. Повышенный интерес к таким веществам проявился, в частности, в ряде докладов на конференциях по высокомолекулярным соединениям в Англии (1955 г.), ГДР (1956 г.), СССР (1957 г.) и в других странах.

В монографиях Плеца [1] и Косолапова [2] (других книг по химии фосфорорганических соединений пока нет) рассматриваются главным образом низкомолекулярные вещества.

Данная книга является первой попыткой обобщения и систематизации существующих сведений по методам синтеза, основным свойствам мономерных и полимерных фосфорорганических соединений, а также по применению последних.

В книге имеется значительный справочный материал, представленный в виде таблиц (константы мономеров, свойства полимеров и сополимеров и т. д.). Литература, использованная автором, охватывает журнальные, патентные и монографические источники в основном по 1958 г., а в отдельных случаях и более поздние данные.

Книга предназначается для научных работников, аспирантов, инженеров и техников, работающих в области приготовления, переработки и исследования мономерных и высокомолекулярных соединений, а также для студентов, изучающих соответствующие разделы химии. Вследствие новизны и иногда противоречивости излагаемого материала в монографии возможно встречаются недостаточно критическое рассмотрение некоторых вопросов и другие недостатки. Все замечания будут приняты автором с благодарностью.

Автор выражает признательность академику М. И. Кабачнику и члену-корреспонденту АН СССР В. В. Коршаку за ценные советы и указания, данные ими в процессе составления книги.

Е. Гефтер

ВВЕДЕНИЕ

Номенклатура фосфорсодержащих соединений, в особенности кислот фосфора и их производных, весьма сложна. Многие соединения имеют по два, а иногда и больше названий. Например: $C_2H_5P(=O)Cl_2$ — «дихлорангидрид этилфосфиновой кислоты», «хлорангидрид этилфосфиновой кислоты» и «окись этилдихлорфосфина». Для удобства пользования помещенным в книге материалом приводим схему строения основных классов фосфорсодержащих соединений, их названия и правила пользования таблицами (см. стр. 6—9).

Приведенные в книге мономеры и полимеры сгруппированы в таблицы по принципу принадлежности вещества к определенному типу фосфорсодержащих соединений: кислоты фосфора, их производные, фосфины, полимеры и сополимеры непредельных эфиров кислот фосфора и т. д.

Группы непредельных однотипных фосфорсодержащих соединений (кислоты, хлорангидриды, амиды и т. д.) перечисляются в порядке: а) удаления кратной связи от атома фосфора и б) увеличения числа кратных связей.

Внутри каждой группы как предельные, так и непредельные вещества перечисляются от простых к сложным по принципу формульного указателя «Справочника химика» [3].

Фосфорсодержащие соединения, имеющие в своем составе также и серу, следуют за своими кислородными аналогами, за исключением тех случаев, когда данный тип тиосоединения выделен в отдельную таблицу.

Руководствуясь этим, а также указателем таблиц (см. стр. 274), легко отыскать необходимые мономеры и полимеры, размещенные в различных таблицах. Например, мы желаем найти константы β,β-дихлорвинилового эфира диэтилфосфорной кислоты (β,β-дихлорвинилдиэтилфосфата или диэтил-β,β-дихлорвинилфосфата). Из схемы видно, что формула этого эфира неорганической кислоты фосфора, а именно фосфорной кислоты, следующая:

$$(C_2H_5O)_2P(=O)-OCH=CCl_2.$$

В указателе таблиц последовательно находим:

1) эфиры кислот фосфора и непредельных спиртов;

2) непредельные эфирохлорангидриды и эфиры неорганических кислот фосфора;

3) α,β-непредельные эфиры фосфорной кислоты и 4) эфиры типов $XCH=CHOPO(OR)_2$, где $X = H, Cl$; $CX_2=CHOP(=O)(OR)_2$... — табл. 30, стр. 67.

	Кислоты	Хлорангидриды и эфирохлорангидриды
Неорганические кислоты фосфора и их производные	$H-P(=O)(OH)_2$ фосфористая	PCl_3 треххлористый фосфор
	$H-P(=O)(OR)(OR')$ диалкилфосфористые; диалкилфосфиты (см. также графу «Эфиры»)	$ROPCl_2$ дихлорангидриды алкил-(арил-) фосфористых кислот; алкил-(арил-) дихлорфосфиты
		$(RO)(R'O)P-Cl$ хлорангидриды диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфористых кислот; диалкил-(алкарил-, диарил-) хлорфосфиты
	$O=P(OH)_3$ фосфорная, ортофосфорная	$P(=O)Cl_3$ хлорокись фосфора
		$ROP(=O)Cl_2$ дихлорангидриды алкил-(арил-) фосфорных кислот; алкил-(арил-)дихлорфосфаты
		$(RO)(R'O)P(=O)Cl$ хлорангидриды диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфорных кислот; диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфаты

фосфорсодержащих соединений

Амиды, амидохлорангидриды и амидоэфиры	Эфиры
$(RNH)_3P$ полные алкильные (арильные) триамиды фосфористой кислоты; три[алкил-(арил-)] амидофосфиты	$P(OR)(OR')(OR'')$ полные алкильные (арильные) эфиры (симметричные или смешанные) фосфористой кислоты; триалкил-(диалкарил-, алкдиарил-, триарил-) фосфиты
$RR'NPCl_2$ дихлорангидриды алкил-(арил-, диалкил-, алкарил-, диарил-) амидофосфористой кислоты; алкил-(арил-, диалкил-, алкарил-, диарил-) амидодихлорфосфиты	
$(RR'N)_2PCl$ хлорангидриды ди-[диалкил-(алкарил-, диарил-)] амидофосфористой кислоты; ди-[диалкил-(алкарил-, диарил-)] амидохлорфосфиты	$HP(=O)(OR)(OR')$ кислые алкильные (арильные) эфиры фосфористой кислоты; диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфористые кислоты; диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфиты (см. также графу «Кислоты»)
$O=P(NHR)(NHR')(NHR'')$ триамид [триалкил-(диалкарил-, алкдиарил-, триарил-) амиды] фосфорной кислоты	$O=P(OR)(OR')(OR'')$ полные симметричные или смешанные эфиры фосфорной кислоты; триалкил-(диалкарил-, алкдиарил-, триарил-) фосфаты
$RO{-}P(=O)(NHR')(NHR'')$ диамиды [ди-(диалкил-, алкарил-, диарил-)амиды] алкил-(арил-)фосфорных кислот; алкил(арил-) диамидо [ди(диалкил-, алкарил-, диарил-)амидо]фосфаты $RR'NPOCl_2$ дихлорангидриды алкил- (арил-, диалкил-, алкарил-, диарил-) амидофосфорной кислоты; алкил-(арил-, диалкил-, алкарил-, диарил-) амидодихлорфосфаты	$(HO)_2P(=O){-}OR$ кислые эфиры алкил-(арил-)фосфорных кислот; алкил-(арил-) фосфаты
$(RO)(R'O)P(=O){-}NHR''$ амиды (алкиламиды) диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфорных кислот; диалкил-(алкарил-, диарил-)амидофосфаты $(RR'N)_2POCl$ хлорангидриды ди-[алкил-(арил-, диалкил-, алкарил-, диарил-)]амидофосфорной кислоты; ди-[алкил-(арил-, диалкил-, алкарил-, диарил-)] амидохлорфосфаты	$HOP(=O)(OR)(OR')$ кислые эфиры диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфорных кислот; диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфаты

	Кислоты	Хлорангидриды
Фосфорорганические* кислоты и их производные	$RP(OH)_2 \rightleftarrows R(H)P(=O)-OH$ алкил-(арил-) фосфинистые	$R-PCl_2$ дихлорангидриды алкил-(арил-) фосфинистых кислот; алкил-(арил-) дихлорфосфины
	$RR'P-OH$ диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфинистые	$RR'P-Cl$ хлорангидриды диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфинистых кислот; диалкил-(алкарил-, диарил-) хлорфосфины
	$R-P(=O)(OH)_2$ алкил-(арил-) фосфиновые	$RPCl_4$ алкил-(арил-) тетрахлорфосфины $R-P(=O)Cl_2$ дихлорангидриды алкил-(арил-) фосфиновых кислот; окиси алкил- (арил-) дихлорфосфинов
	$RR'P(=O)-OH$ диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфиновые	$RR'P(=O)-Cl$ хлорангидриды диалкил-(алкарил-,диарил)фосфиновых кислот; окиси диалкил-(алкарил-, диарил-)хлорфосфинов;
	$HOOC-R-PO(OR')_2$ диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфонкарбоновые	
	$P(R)(R')(R'')$ третичные фосфины; триалкил- (диалкарил-, алкдиарил-, триарил-) фосфины	$X=P(R)(R')(R'')$ окиси (тиоокиси) третичных фосфинов; окиси (тиоокиси) триалкил-(диалкарил-, алкдиарил-, триарил-) фосфинов где X = O или S

* Термин «фосфорорганические» относится к тем фосфорсодержащим соединениям, которые содержат хотя бы одну связь фосфор — углерод, например,

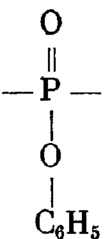
$C_6H_5PO(OH)_2$	$C_2H_5PCl_2$	$(CH_3)(C_6H_5)P(=O)-OC_2H_5$	$P(CH_3)_2(C_2H_5)$ и т. д.
финилфосфиновая кислота	этилдихлорфосфин	этиловый эфир метилфенилфосфиновой кислоты	диметилэтилфосфин

Амиды	Эфиры
	$R-P\langle^{OR'}_{OR''}$ диалкильные (алкарильные, диарильные) эфиры алкил-(арил-) фосфинистых кислот
	$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\rangle P-OR''$ алкильные (арильные) эфиры диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфинистых кислот
$R-P(=O)\langle^{NHR'}_{NHR}$ диамиды (диалкиламиды) алкил-(арил-) фосфиновых кислот	$R-P(=O)\langle^{OR'}_{OR''}$ диалкильные (алкарильные, диарильные) эфиры алкил-(арил-) фосфиновых кислот; диалкил-(алкарил-, диарил-)алкил- (арил-) фосфинаты**
$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\rangle P(=O)-NHR''$ амиды (алкиламиды) диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфиновых кислот	$\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}\rangle P(=O)-OR''$ алкильные (арильные) эфиры диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфиновых кислот; алкил-(арил-) диалкил-(алкарил-, диарил-) фосфинаты **
	$ROOC-R'-PO(OR'')$ алкильные (арильные) эфиры диалкил-(алкарил-, диарил-)фосфонкарбоновых кислот
	$X^{-}\left[{}^{+}P\langle R, R', R'', R'''\right]$ соли фосфония, соли тетраалкил (триалкарил-, диалкилдиарил-, алкилтриарил-, тетраарил-) фосфония

** Термин «фосфинаты» — эфиры фосфиновых кислот—является безусловно более подходящим, чем встречающийся в нашей литературе «фосфонаты» (Phosphonates), ибо «Phosphonic acid» переводится как «фосфиновая», а не «фосфоновая» кислота.

Или, допустим, необходимо найти свойства полиэфиров на основе хлорангидрида фенилфосфорной кислоты.

Из схемы видно, что формула этого хлорангидрида такова: $C_6H_5OPOCl_2$. Следовательно, полиэфиры на его основе будут иметь в своем составе следующие частицы:



В указателе таблиц находим:

1) гетероцепные высокомолекулярные соединения, содержащие фосфор в главной цепи;

2) высокомолекулярные соединения, содержащие в главной цепи фосфор, углерод и кислород (фосфорсодержащие полиэфиры);

3) полиэфиры, боковые цепи которых соединены с фосфором связью C—O—P или C—N—P;

4) полиэфиры, полученные взаимодействием дихлорангидридов арилфосфорных кислот с двухатомными фенолами — табл. 110, стр. 218.

Часть первая

ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ГЛАВА I

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ (ФОСФИНИСТЫЕ, ФОСФИНОВЫЕ И ТИОФОСФИНОВЫЕ) КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Свободные кислоты

Непредельные фосфинистые кислоты мало изучены.

Аллилфосфинистая кислота была синтезирована Плецем [4] взаимодействием аллилдихлорфосфита и иодистого аллилмагния с последующим разложением образующегося комплекса водой.

Немногочисленные α,β-алкенилфосфинистые кислоты получены гидролизом соответствующих хлорангидридов [5] или продуктов реакции уксусной кислоты, треххлористого фосфора и олефинов [6].

Простейшая непредельная фосфиновая кислота — винилфосфиновая (фосфорный аналог акриловой кислоты) — получена совсем недавно Кабачником и Медведь [7] и независимо от них Шиммельшмидтом и Денком [8] гидролизом соответствующего хлорангидрида

$$CH_2 = CHPOCl_2 \xrightarrow{H_2O} CH_2 = CHPO(OH)_2.$$

Многочисленные α, β-непредельные фосфиновые кислоты были синтезированы Маршем и Гарднером [9], Харнистом [10], Булле [11], Бергманом и Бонди [12—15], а позже Косолаповым и Губером [16]. Эти авторы исследовали присоединение пятихлористого фосфора к разнообразным несимметричным углеводородам этиленового и ацетиленового рядов. Продукты присоединения — кристаллические белые или желтоватые вещества, дымящие на воздухе, — подвергались гидролизу, причем эта реакция обычно сопровождалась отщеплением хлористого водорода и получались замещенные винил- и β-хлорвинилфосфиновые кислоты. Последние при обработке их щелочью в ряде случаев давали ацетиленилфосфиновые кислоты, а иногда — ацетиленовые углеводороды [17]. Общие схемы этих превращений можно представить следующим образом:

$$RCH = CH_2 + 2PCl_5 \rightarrow RCHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5 \xrightarrow{7H_2O}$$

$$\rightarrow RCH = CHPO(OH)_2 + H_3PO_4 + 10HCl$$

$$RC\equiv CH + 2PCl_5 \rightarrow RCCl = CH - PCl_4 \cdot PCl_5 \xrightarrow{7H_2O}$$

$$\rightarrow RCCl = CHPO(OH)_2 + H_3PO_4 + 9HCl$$

$$\swarrow^{KOH} \qquad \searrow$$

$$RC\equiv C - PO(OH)_2 \text{ или } RC\equiv CH + H_3PO_4 + KCl$$

Другой способ получения непредельных фосфиновых кислот был найден Конантом и сотрудниками, изучавшими присоединение треххлористого фосфора к альдегидам и кетонам. Гидролиз получающихся продуктов присоединения приводил в случае альдегидов к α-оксифосфиновым кислотам, кетоны же, кроме этих кислот, часто давали непредельные кислоты [17, 18], образование которых Конант пояснял следующей схемой:

$$C_6H_5COCH_3 + PCl_3 \rightarrow [\text{продукт присоединения}] \xrightarrow{3H_2O}$$

$$\rightarrow 3HCl + (C_6H_5)(CH_3)C(OH)PO(OH)_2 \underset{H_2O}{\overset{HCl}{\rightleftarrows}} (C_6H_5)(CH_3)C(Cl)PO(OH)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow (C_6H_5)C(=CH_2)PO(OH)_2 + HCl$$

(Предложенный Конантом механизм взаимодействия карбонильных соединений с треххлористым фосфором встретил ряд существенных возражений со стороны Кабачника и сотрудников, к работам которых [19—24] мы отсылаем интересующихся этой темой.)

Галоидирование некоторых непредельных кетофосфиновых кислот [25] с последующей обработкой получающихся дигалоидных производных спиртовой щелочью приводит к непредельным фосфиновым кислотам, содержащим галоид в α-положении к кетогруппе [26]:

$$C_6H_5CH[PO(OH)_2] - CH_2COCH = CH - C_6H_5 + Br_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow C_6H_5CH[PO(OH)_2] - CH_2COCHBr - CHBr - C_6H_5 \xrightarrow{KOH}$$

$$\rightarrow C_6H_5CH[PO(OH)_2]CH_2COCBr = CH - C_6H_5 + KBr + H_2O.$$

Замещенные винилфосфиновые кислоты были получены термическим дегидрогалоидированием (в вакууме) предельных галоидсодержащих фосфиновых кислот [17], дегидратацией α-оксифосфиновых кислот [27], а также гидролизом хлорангидридов непредельных фосфиновых кислот [28].

Аллилфосфиновую кислоту выделили (в виде нечистой калиевой соли) Парфентьев и Шафиев дегидробромированием γ-бромпропилфосфиновой кислоты [29].

При взаимодействии треххлористого фосфора с ацетоном в присутствии $AlCl_3$ Михаэлис [30] синтезировал интересный хлорангидридоэфир, приписав ему следующее строение:

$$\begin{array}{c} (CH_3)_2C - O - PCl \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH - CO - CH_3 \end{array}$$

Однако впоследствии Дрэйк и Марвел [31], синтезировав это же соединение другим путем, нашли, что его строение отвечает иной формуле, а именно циклического непредельного хлорангидрида, дающего при гидролизе соответствующую циклическую же кислоту

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)_2C & - CH = & C - CH_3 \\ | & & | \\ O = P & \text{———} & O \\ | & & \\ Cl & & \end{array}$$

В этом хлорангидриде фосфор пятивалентен, а не трехвалентен, как предполагал Михаэлис. (Позже формула Дрэйка и Марвела была доказана Аншютцем и сотрудниками [32].) Другие соединения такого типа были выделены Дрэйком и Марвелом при изучении взаимодействия непредельных кетонов с треххлористым фосфором и алкилдихлорфосфинами [31].

Некоторые фосфорорганические непредельные кислоты представляют собой кристаллические вещества, другие — сиропы или масла. Самостоятельного значения они обычно не имеют, но могут служить для идентификации соответствующих эфиров.

Винилфосфиновая кислота и ее ангидрид $CH_2{=}CHPO(OH)_2$ **и** $\left(CH_2{=}CH\overset{OH}{\underset{O}{\overset{|}{\underset{\|}{P}}}}-\right)_2 O$ **[7]**

$$2CH_2 = CHPOCl_2 + 4H_2O \rightarrow 2CH_2 = CHPO(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} \left(CH_2 = CH\overset{OH}{\underset{O}{\overset{|}{\underset{\|}{P}}}} - \right)_2 O$$

4,35 *г* (0,03 моля) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты прибавляли постепенно при охлаждении к 9 *мл* воды. От полученного раствора отгоняли воду и соляную кислоту. Осадок высушивали над пятиокисью фосфора и щелочью до постоянного веса. Получали 3 *г* (около 93% от теорет.) винилфосфиновой кислоты — сиропообразная жидкость; n_D^{20} 1,4737; d_4^{20} 1,3888.

При перегонке винилфосфиновой кислоты в высоком вакууме получается, видимо, ее ангидрид: т. кип. 235—240° ($6 \cdot 10^{-4}$ *мм*); n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,4022.

β-Стирилфосфиновая кислота $C_6H_5CH{=}CHPO(OH)_2$ **[16]**

$$C_6H_5CH = CH_2 + 2PCl_5 \rightarrow C_6H_5CHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5 \xrightarrow{7H_2O} C_6H_5CH = CHPO(OH)_2 + $$
$$+ 10HCl + H_3PO_4$$

Раствор 52,1 *г* (0,5 моля) стирола в 500 *мл* сухого бензола обрабатывали 68,7 *г* (0,5 моля) треххлористого фосфора. Через раствор пропускали сухой хлор при сильном перемешивании смеси и ее охлаждении в ледяной бане. Через 5 час. смесь стала желтоватой благодаря присутствию свободного хлора. В это время смесь представляла собой суспензию (напоминающую крем) продукта присоединения PCl_5 к стиролу в бензоле. Продукт реакции гидролизовали 200 *г* льда, после чего испарением бензольного слоя получили 32,9 *г* (35,7%) β-стирилфосфиновой кислоты с т. пл. 140—144°.

Фильтрат от осадка кислоты содержал 43,4 *г* (49,6% от теорет.) дихлорстирола [тяжелое масло с т. кип. 105—120° (10,5 *мм*), n_D^{25} 1,5553].

β-Стирилфосфиновую кислоту очищали медленным добавлением ее раствора в разбавленном едком натре к теплому разбавленному раствору соляной кислоты при перемешивании. Перекристаллизация из горячей воды дала продукт с т. пл. 154,5—155°; бесцветные блестящие пластинки.

Свойства непредельных фосфорорганических кислот приведены в табл. 1—6.

Таблица 1

Непредельные фосфинистые кислоты $RP(OH)_2$ или $RPHOH$ (=O)

R	Т. пл., °C	Литература
$CH_2=CHCH_2$—	Разлагается при 120	[4]
C_8H_{15}— (строение строго не доказано)	Масло	[5]
$C_6H_5CH=CH$—	Масло 74—75	[5]

Таблица 2

α, β-Непредельные фосфиновые кислоты с алифатическими и циклоалифатическими радикалами $RPO(OH)_2$

R	Т. пл., °C	Литература
$CH_2=CH$—	Жидкость *	[7]
$CH_2=CH$— (ангидрид)	Жидкость **	[7]
$ClCH=CH$— (анилиновая соль)	192—193	[33]
$CH_2=C(CH_3)$—	Белая гигроскопическая масса	[28]
$C_4H_9CCl=CH$— (анилиновая соль)	163—164	[33]
$C_5H_{11}CCl=CH$—	Масло	[14]
$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)=CH$—	104—105	[16]
$(C_{16}H_{33})(C_{17}H_{35})C=CH$—	35—40	[28]
=CH—; CH_3—C—CH_3; =O (анилиновая соль)	195—196	[27]
$C_{10}H_{15}$— (камфен); видимо два стереоизомера	184 (полугидрат); разлагается при 167°	[9]
$C_{10}H_{14}Cl$— (хлорфенхен)	196	[34]

* n_D^{20} 1,4737; d_4^{20} 1,3888.

** Т. кип. 235—240° ($6\cdot10^{-4}$ *мм*); n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,4022.

α, β-Непредельные фосфиновые кислоты, имеющие в цепи ароматические радикалы

Формула	Т. пл., °С	Литература
$RPO(OH)_2$		
R		
$CH_2=C(C_6H_5)-$	112—113	[17]
$BrCH=C(C_6H_5)-$	133—135	[17]
$C_6H_5CH=CH-$	146; 154,5—155	[16]
$C_6H_5CCl=CH-$ (анилиновая соль)	191	[33]
$2\text{-}ClC_6H_4CH=CH-$	187	[14]
$3\text{-}ClC_6H_4CH=CH-$	168	[13]
$2\text{-}CH_3OC_6H_4CCl=CH-$	125—127	[14]
$4\text{-}CH_3OC_6H_4CCl=CH-$	105	[14]
$C_6H_5C(CH_3)=CH-$	95	[12]
$C_6H_5CH_2CCl=CH-$	179 (вместе с изомером 154)	[14]
$2,4\text{-}(CH_3)_2C_6H_3CH=CH-$	142—143	[16]
$4\text{-}C_2H_5C_6H_4CH=CH-$	138—140	[16]
$2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2CH=CH-$	176—178	[16]
$2\text{-}(CH_3)_3CC_6H_4CH=CH-$	188—189	[16]
$4\text{-}(CH_3)_3CC_6H_4CH=CH-$	150,5—151,5	[16]
$(C_6H_5)_2C=CH-$	167	[12]
$2\text{-}C_6H_5C_6H_4CH=CH-$	186—188	[16]
$3\text{-}C_6H_5C_6H_4CH=CH-$	156—157,5	[16]
$4\text{-}C_6H_5C_6H_4CH=CH-$	193—193,5	[16]
$(4\text{-}ClC_6H_4)_2C=CH-$	158—159	[13]
$(C_6H_5)(2\text{-}FC_6H_4)C=CH-$	180	[13]
$(C_6H_5)(4\text{-}ClC_6H_4)C=CH-$	181	[13]
$(C_6H_5)(4\text{-}CH_3OC_6H_4)C=CH-$	145	[13]
$(4\text{-}ClC_6H_4)(4\text{-}CH_3OC_6H_4)C=CH-$	132—133	[13]
$(C_6H_5)(2\text{-}CH_3C_6H_4)C=CH-$	154	[15]
$(C_6H_5)(4\text{-}C_6H_5C_6H_4)C=CH-$	201	[13]

Таблица 3 (окончание)

Формула	Т. пл., °С	Литература
R: $4\text{-}CH_3C_6H_4(4\text{-}C_6H_5C_6H_4)C=CH-$	Аморфная масса	[13]
$(HO)_2OP-CH=C(C_6H_5)-C_6H_4-C(C_6H_5)=CH-PO(OH)_2$	210	[13]
$RPO(OH)_2$		
R: (инденил)	184	[12]
$2\text{-}C_{10}H_7CH=CH-$	181,5—182	[16]
$C_6H_5(1\text{-}C_{10}H_7)C=CH-$	188	[15]
$C_6H_5(2\text{-}C_{10}H_7)C=CH-$	220	[15]
(флуоренил)$-CH=CH-$	Разлагается при 200—205	[16]

Таблица 4

β, γ-Непредельные фосфиновые кислоты

Формула	Т. пл., °С	Литература
$CH_2=CHCH_2PO(OH)_2$	Масло	[29]
$CH_3C=CHC(CH_3)_2P(O)OH$ (цикл через O между C и P) (строение предположительное)	143—144	[31]
$C_6H_5C=CHCHP(O)OH$ (цикл через O между C и P), CH—C_6H_5CO	197—198	[31]
$C_6H_5C=CHCH(COC_6H_5)P(O)OH$ (цикл через O между C и P) (оксим)	169—170	[30]
$(C_6H_5CH=CH)(C_6H_5COCH_2)CHPO(OH)_2$	159—161	[26]
$C_6H_5COCH_2CH(CH=CHC_6H_5)P(O)OH$, P—$C_6H_5$	200	[26]

Таблица 5

Другие непредельные фосфиновые кислоты с одной двойной связью

Формула	Т. пл., °С	Литература
$C_6H_5CH{=}CHCOCH_2CH(C_6H_5)PO(OH)_2$	108	[25]
$C_6H_5CH = CBrCOCH_2CH(C_6H_5)PO(OH)_2$	130—132	[26]
$C_6H_5CH = CHCOCH_2CH(C_6H_5)P(O)OH$ (при P: C_6H_5)	235—236	[26]
$C_6H_5CH{=}CBrCOCH_2CH(C_6H_5)P(O)OH$ (при P: C_6H_5)	200	[26]

Таблица 6

Непредельные фосфиновые кислоты с двумя двойными связями и с тройной связью $RPO(OH)_2$

R	Т. пл., °С	Литература
$CH_2{=}CHCCl{=}CH-$ (анилиновая соль)	186	[33]
$C_6H_5CH = CHCH = CH-$	192	[13]
инден-3-ил с $=CH-C_6H_5$ в положении 1 ($C_6H_5-CH=$)	188—189	[12]
инден-3-ил с $=CH-$ (3,4-метилендиоксифенил) в положении 1 ($O—CH_2O$)	194	[12]
инден-3-ил с $=CH-C_6H_4OCH_3$ в положении 1 ($CH_3OC_6H_4-CH=$)	192	[12
$C_6H_5C \equiv C-$	142	[14]
$2\text{-}ClC_6H_4C \equiv C-$	134	[14]

Хлорангидриды непредельных фосфорорганических кислот

Такие хлорангидриды, имея подвижный атом хлора в молекуле, являются важными промежуточными продуктами, от которых легко перейти к самим кислотам, их эфирам, амидам и т. д.

Методы синтеза хлорангидридов ненасыщенных фосфиновых и тиофосфиновых кислот весьма разнообразны.

Хлорангидрид винилфосфиновой кислоты был получен Кабачником и Медведь каталитическим дегидрохлорированием хлорангидрида β-хлор-

2*

этилфосфиновой кислоты над хлористым барием при 330—340° [7]:

$$ClCH_2CH_2POCl_2 \xrightarrow{-HCl} CH_2 = CHPOCl_2,$$

а также Шиммельшмидтом и Денком обработкой эфиров винилфосфиновой кислоты пятихлористым фосфором [35]:

$$CH_2 = CHPO(OR)_2 + 2PCl_5 \rightarrow CH_2 = CHPOCl_2 + 2POCl_3 + 2RCl.$$

Хлорангидрид винилтиофосфиновой кислоты синтезирован Кабачником и Медведь обработкой триэтиламином хлорангидрида β-хлорэтилтиофосфиновой кислоты [36].

Одним из общих способов получения хлорангидридов непредельных фосфорорганических кислот является присоединение пятихлористого фосфора к различным непредельным веществам с дальнейшей обработкой получающихся продуктов сернистым газом, пятиокисью фосфора, пятисернистым фосфором, сероводородом или, наконец, фосфором и серой по следующим схемам:

$$RCH = CH_2 + 2PCl_5 \rightarrow RCHClCH_2PCl_4 \cdot PCl_5$$

$$3RCHClCH_2PCl_4 \cdot PCl_5 - \begin{cases} \xrightarrow{6SO_2} 3RCH = CHPOCl_2 + 3POCl_3 + 6SOCl_2 + 3HCl \\ \xrightarrow{2P_2O_5} 3RCH = CHPOCl_2 + 7POCl_3 + 3HCl \\ \xrightarrow{2P_2S_5} 3RCH = CHPSCl_2 + 7PSCl_3 + 3HCl \\ \xrightarrow{6H_2S} 3RCH = CHPSCl_2 + 3PSCl_3 + 15HCl \\ \xrightarrow{4P} 3RCH = CHPCl_2 + 7PCl_3 + 3HCl \end{cases}$$

$$3RCH = CHPCl_2 \xrightarrow{S \text{ (или } P_2S_5)} 3RCH = CHPSCl_2$$

Образующиеся хлорангидриды являются обычно бесцветными прозрачными жидкостями, медленно гидролизующимися на воздухе, растворимыми во многих органических растворителях. Очищаются перегонкой в вакууме. Несколько таких хлорангидридов описано в патенте Вудстока [37].

Обстоятельное исследование приведенной выше реакции с непредельными алифатическими и ароматическими углеводородами и простыми виниловыми эфирами осуществлено Анисимовым, Колобовой и Несмеяновым. Ими были синтезированы многочисленные хлорангидриды алкил-, арил-, алкокси- и ароксивинилфосфиновых и тиофосфиновых кислот [38—44] общего вида $RCH = CHPXCl_2$ и $ROCH = CHPXCl_2$, где R — алкил или арил, а X — кислород или сера.

Диеновые углеводороды образуют в этих условиях хлорангидриды γ, δ-непредельных хлорсодержащих фосфиновых кислот [43, 44], например:

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2PCl_5 \rightarrow CH_2 = CH - CHCl - CH_2PCl_4 \cdot PCl_5 \xrightarrow{2SO_2}$$
$$\rightarrow CH_2 = CH - CHCl - CH_2POCl_2 + POCl_3 + 2SOCl_2.$$

Метод получения хлорангидридов алкенилфосфинистых и тиофосфиновых кислот был недавно опубликован Уолшем и сотрудниками. Они обрабатывали фосфором (при каталитическом действии иода) продукты присоединения пятихлористого фосфора к олефинам. При этом образовывались (см. схему на стр. 20) дихлорангидриды алкенилфосфинистых кислот [5, 45]. Последние легко присоединяли серу, переходя таким образом в хлорангидриды алкенилтиофосфиновых кислот [5, 46].

Несколько лет назад был опубликован способ получения хлорангидридов алкилфосфиновых кислот взаимодействием хлористых алкилов с треххлористым фосфором в присутствии $AlCl_3$. Образовавшийся при этом комплекс осторожно разлагался водой [47, 48]

$$PCl_3 + RCl + AlCl_3 \rightarrow [RPCl_3]^+ \cdot [AlCl_4]^- \xrightarrow{H_2O} [HAlCl_4 + RPCl_3 \cdot OH]$$
$$\downarrow \qquad\qquad \downarrow$$
$$AlCl_3 + HCl \quad RPOCl_2 + HCl$$

Из хлористого аллила таким путем был получен хлорангидрид аллилфосфиновой кислоты.

Соборовский, Зиновьев и Энглин [49, 50] в СССР, а также Клэйтон и Иенсен [51] в США, независимо друг от друга, разработали новый метод синтеза хлорангидридов алкилфосфиновых кислот, заключающийся во взаимодействии кислорода со смесью углеводорода и треххлористого фосфора:

$$RH + 2PCl_3 + O_2 \rightarrow RPOCl_2 + POCl_3 + HCl.$$

Применяя ацетиленовые углеводороды, Зиновьев, Мулер и Соборовский [33] получили ряд непредельных хлорангидридов, содержащих в углеводородной части молекулы хлор:

$$RC \equiv CH + 2PCl_3 + O_2 \rightarrow RCCl = CH - POCl_2 + POCl_3$$

и

$$CH_2 = CH - C \equiv CH + 2PCl_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CHCCl = CH - POCl_2 + POCl_3$$

Наконец, можно получать хлорангидриды α, β-ненасыщенных фосфиновых кислот, обрабатывая сами кислоты пятихлористым фосфором [28].

Хлорангидрид изооктенилфосфинистой кислоты $C_8H_{15}PCl_2$ [5]

$$3C_8H_{16} + 6PCl_5 \rightarrow 3HCl + 3C_8H_{15}PCl_4 \cdot PCl_5 \xrightarrow{4P} 3C_8H_{15}PCl_2 + 7PCl_3$$

428 *г* диизобутилена (3,2 моля) прибавляли по каплям в течение трех часов при 0° в хорошо перемешивающуюся суспензию 417 *г* (2 моля) пятихлористого фосфора в 750 *мл* бензола. Происходила экзотермическая реакция с выделением хлористого водорода. Затем колбу промывали током углекислого газа, в нее добавляли (также при перемешивании) раствор 41,3 *г* (1,33 моля) белого фосфора с 8 *мл* сероуглерода и 0,2 *г* иода. Далее смесь постепенно нагревали до 20° и реакцию продолжали до тех пор, пока не прореагировала вся твердая масса. Продукт выделяли перегонкой. Получали 281 *г* (66% от теорет.); т. кип. 70—72° (3 *мм*); n_D^{25} 1,5035.

Хлорангидрид винилфосфиновой кислоты $CH_2{=}CHPOCl_2$ [7]

$$ClCH_2CH_2POCl_2 \xrightarrow{-HCl} CH_2 = CHPOCl_2$$

45,4 *г* (0,25 моля) хлорангидрида β-хлорэтилфосфиновой кислоты в течение 4 час. по каплям прибавляли в кварцевую трубку, наполненную безводным хлористым барием (частицы размером 1 — 2 *мм*) и нагретую до 330 — 340°. Сконденсированный продукт реакции дважды фракционировали в вакууме. Получили 30,8 *г* (85% от теорет.) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты. Т. кип. 69—71°

(21 *мм*); n_D^{20} 1,4808; d_4^{20} 1,4092. Дегидрохлорирование при более низкой температуре вело к уменьшению выходов продукта реакции.

Хлорангидрид аллилфосфиновой кислоты $CH_2{=}CHCH_2POCl_2$ [48]

$$CH_2 = CHCH_2Cl + PCl_3 + AlCl_3 \rightarrow [CH_2 = CHCH_2PCl_3]^+ \cdot [AlCl_4]^- \xrightarrow{4H_2O}$$
$$\rightarrow CH_2 = CHCH_2POCl_2 + Al(OH)_3 + 5HCl$$

Хлористый аллил добавляли к предварительно приготовленной суспензии хлористого алюминия в треххлористом фосфоре (молярные соотношения $CH_2{=}CHCH_2Cl : PCl_3 : AlCl_3 = 0{,}25 : 1{,}0 : 0{,}5$), и смесь перемешивали 30 мин. при 40—50°. Затем образовавшийся комплекс разбавляли 5—10 объемами хлористого метилена, полученную смесь охлаждали до —20° добавлением твердой углекислоты и в нее при сильном перемешивании постепенно добавляли 4,5 моля воды до тех пор, пока образовывающаяся суспензия молочного вида не коагулировала. Раствор быстро отфильтровывали, отгоняли растворитель, и хлорангидрид перегоняли в вакууме. Выход (по PCl_3) 53%. Т. кип. 55° (3 *мм*).

Хлорангидрид (2-хлорбутен-3)-4-фосфиновой кислоты $CH_2{=}CHCHClCH_2POCl_2$ [43]

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 + 2PCl_5 \rightarrow CH_2 = CH - CHClCH_2PCl_4 \cdot PCl_5 \xrightarrow{2SO_2}$$
$$\rightarrow CH_2 = CHCHClCH_2POCl_2 + POCl_3 + 2SOCl_2$$

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, холодильником и газоотводной трубкой, помещали 208 *г* пятихлористого фосфора и 250 *мл* абсолютного бензола. При перемешивании и охлаждении льдом пропускали дивинил в количестве 85—90 *г*. По окончании пропускания дивинила образовывалась слегка желтовая кристаллическая масса, которую оставляли на ночь. На следующий день кристаллический продукт присоединения к дивинилу подвергали действию сернистого газа до полного растворения кристаллического продукта. После отгонки растворителя, хлористого тионила и хлорокиси фосфора остаток разгоняли в вакууме при 2 *мм*. Выделялось 114 *г* хлорангидрида (90% от теорет.) с т. кип. 103—105° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5200; d_4^{20} 1,4452.

Хлорангидрид 2-хлорбутадиен-1,3-фосфиновой кислоты $CH_2{=}CHCCl{=}CHPOCl_2$ [33]

$$CH_2 = CHC \equiv CH + 2PCl_3 + O_2 \rightarrow CH_2 = CHCCl = CHPOCl_2 + POCl_3$$

Через смесь 26 *г* (0,5 моля) винилацетилена и 137,5 *г* (1 моль) треххлористого фосфора пропускали при температуре около —20° кислород со скоростью 4 *л/час*. Пропущено 36 *л* кислорода. После отгонки хлорокиси фосфора из остатка выделяли 15,5 *г* (15,8% от теорет.) вещества, кипевшего при 70—75° (2,5 *мм*). Повторно вещество перегоняли при 71—73° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5291; d_4^{20} 1,4686.

Хлорангидрид винилтиофосфиновой кислоты $CH_2{=}CHPSCl_2$ [36]

$$ClCH_2CH_2PSCl_2 + N(C_2H_5)_3 \rightarrow CH_2 = CHPSCl_2 + N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$$

К раствору 19,8 *г* (0,1 моля) хлорангидрида β-хлорэтилтиофосфиновой кислоты в 70 *мл* серного эфира прибавляли по каплям при перемешивании при температуре около 0° 10,1 *г* (0,1 моля) триэтиламина. Затем смесь перемешивали 30 мин. при 0°, 1 час при постепенном повышении температуры от 0 до +20° и 1 час — при 40°. Солянокислый триэтиламин отфильтровывали и промывали растворителем, фильтрат промывали холодной 1%-ной соляной кислотой и холодной водой. Затем от фильтрата отгоняли растворитель, а остаток перегоняли в вакууме. Выход хлорангидрида винилтиофосфиновой кислоты 9,5 *г* (59% от теорет.). Т. кип. 54—55° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5623; d_4^{20} 1,3954.

Хлорангидрид изооктенилтиофосфиновой кислоты $C_8H_{15}PSCl_2$ [5]

$$C_8H_{15}PCl_2 + S \rightarrow C_8H_{15}PSCl_2$$

Смесь хлорангидрида изооктенилфосфинистой кислоты с серой (в эквимолекулярном соотношении) перемешивали и нагревали при 175° пока не началась экзотермическая реакция, во время которой температуру смеси поддерживали равной 175°. После окончания реакции смесь нагревали (также до 175°) еще 10 мин., затем охлаждали, и

продукт реакции перегоняли. Выход 87% от теорет. Т. кип. 95—100° (2 *мм*); n_D^{25} 1,5534.

Свойства хлорангидридов непредельных фосфорорганических кислот приведены в табл. 7—10.

Таблица 7

Хлорангидриды непредельных фосфинистых кислот $RPCl_2$

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	Выход, %	Литература
$CH_3C(CH_3)=CH-$ (продукт, видимо, не индивидуальный)	98—104 (100)	1,5087		[5]
$C_3H_7CH=CH-$	100—102 (100)	1,5028		[45]
$C_8H_{15}-$ (строение строго не доказано)	70—72 (3)	1,5035	66	[5]
$C_6H_5CH=CH-$	135—138 (8)	1,6350	53,6	[5]
(инденил)	104—105 (1)		27,6	[5]

Таблица 8

Хлорангидриды α, β-непредельных фосфиновых кислот $RPOCl_2$

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2=CH-$	67—69 (21)	1,4808	1,4092	85,6	[7]
$ClCH=CH-$	60—61 (1)	1,5065	1,5605		[33]
$CH_3OCH=CH-$	76 (1,5)	1,5052	1,4186	11	[38]
$C_2H_5OCH=CH-$	84 (2)	1,4969	1,3221	87	[38]
$C_2H_5SCH=CH-$	117 (2)	1,5720	1,3938	68	[42]
$CH_3OC_2H_4OCH=CH-$	115 (2)	1,4991	1,3200	95	[40]
$C_2H_5OC_2H_4OCH=CH-$	123 (2)	1,4920	1,2881	97	[40]
$C_4H_9OC_2H_4OCH=CH-$	142 (2)	1,4869	1,2133	90	[40]
$C_3H_7OCH=CH-$	101 (3)	1,4945	1,2823	78	[38]
i-$C_3H_7OCH=CH-$	52—53*			76	[38]
$C_4H_9OCH=CH-$	107,5 (2)	1,4926	1,2384	81	[38]
$C_4H_9SCH=CH-$	120—122 (1)	1,5505	1,2845	82	[42]
i-$C_4H_9OCH=CH-$	96 (1)	1,4900	1,2318	78	[38]
i-$C_5H_{11}OCH=CH-$	112 (1)	1,4876	1,2058	95	[38]
$C_6H_{13}OCH=CH-$	126 (2)	1,4890	1,2083	92	[38]
$C_6H_5OCH=CH-$	131 (2)	1,5708	1,3710	75	[38]

Таблица 8 (окончание)

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2=C(CH_3)-$	82,5—86 (32); 83 (30)			55	[28]
$(CH_3)_2C=CH-$	99—101 (17)		1,302	80	[37]
$C_4H_9CCl=CH-$	96—97 (2,5)	1,4981	1,3283		[33]
$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3)=CH-$	128—129 (13)		1,129(25°)	75	[37]
$C_6H_5CH=CH-$	182—184 (18); 71—72*			81 96	[37] [41]
$C_6H_5CCl=CH-$	142,5—143,5 (1) 121—123 (25); 58—59*	1,6175	1,4675	80	[41] [33]
	73—74*			62	[41]

* Температура плавления.

Таблица 9

Хлорангидриды других непредельных фосфиновых кислот

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2=CHCH_2POCl_2$	55 (3)			53	[48]
$CH_3-\underbrace{C=CHC(CH_3)_2\overset{\overset{O}{\|}}{P}}_{O}Cl$	235; 154 (100); 35—36*				[30]
$CH_2=CHCHClCH_2POCl_2$	103—105 (2)	1,5200	1,4452	90	[43]
$CH_2=C(CH_3)CHClCH_2POCl_2$	107—108 (2)	1,5230	1,3918	90	[44]
$CH_2=CHCCl=CHPOCl_2$	71—73 (4)	1,5291	1,4686		[33]
$CH_2=CClCCl=CHPOCl_2$ и $CHCl=CHCCl=CHPOCl_2$ (видимо смесь)	106 (1); 153—154 (10)	1,5400	1,5673		[52]
$CH_2=C(CH_2Cl)CCl=CHPOCl_2$ и $CHCl=C(CH_3)CCl=CHPOCl_2$ (видимо смесь)	133 (1)	1,5405	1,4975		[52]

* Температура плавления.

Таблица 10

Хлорангидриды α, β-непредельных тиофосфиновых кислот $RPSCl_2$

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2=CH-$	54—55 (12)	1,5623	1,3954	68	[36]
$C_2H_5OCH=CH-$	84 (2)	1,5422	1,3334	74	[39]
$CH_3OC_2H_4OCH=CH-$	113 (2)	1,5413	1,3364	76	[40]
$C_2H_5OC_2H_4OCH=CH-$	120 (2)	1,5330	1,2887	85	[40]
$C_4H_9OC_2H_4OCH=CH-$	137 (2)	1,5100	1,2210	86	[40]
i-$C_3H_7OCH=CH-$	92 (2)	1,5224	1,2684	75	[39]
$C_4H_9OCH=CH-$	105 (2)	1,5234	1,2471	77	[39]
$C_6H_{13}OCH=CH-$	128 (2)	1,5255	1,1841	60	[39]
$C_6H_5OCH=CH-$	130 (1)	1,6086	1,1670	80	[39]
$CH_3C(CH_3)=CH-$	115—125 (30)	1,5558		79	[5]
$C_8H_{15}-$ (строение строго не установлено)	95—100 (2)	1,5334 (25°)		87	[5]
$C_6H_5CH=CH-$	130 (2)	1,6439	1,3533	91	[39]

Амиды непредельных фосфорорганических кислот

Замещенные амиды алкенилфосфиновых кислот общей формулы $RPO(NR'R'')_2$, где R — непредельный радикал, а R′ и R″ — предельные радикалы или водород, были получены взаимодействием соответствующих дихлорангидридов алкенилфосфиновых кислот с аммиаком, аминами, хлоргидратами аминов [7, 28, 53—58] или этиленимином в присутствии триэтиламина [59].

Замещенные алкиламиды алкенилфосфиновых кислот представляют собой густые жидкости, перегоняющиеся в вакууме. Они устойчивы при хранении, растворимы во многих органических растворителях; в воде большинство из них нерастворимо (кроме соединений с этилениминными группами).

Тетраметилдиамид винилфосфиновой кислоты $CH_2{=}CHPO[N(CH_3)_2]_2$ [7]

$$CH_2=CHPOCl_2 + 4\,(CH_3)_2NH \rightarrow CH_2=CHPO\,[N\,(CH_3)_2]_2 + 2\,(CH_3)_2NH \cdot HCl$$

Раствор 7,7 *г* (0,172 моля) диметиламина в 50 *мл* серного эфира постепенно прибавляли к 6 *г* (0,043 моля) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты при перемешивании и поддерживании температуры в реакционной смеси около —12°. После отделения осадка и отгонки растворителя остаток фракционировали. Получали 4,2 *г* (52% от теорет.) тетраметилдиамида винилфосфиновой кислоты. Т.кип. 82° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4732; d_4^{20} 1,0257.

Тетраметилдиамид β-фенилвинилфосфиновой кислоты $C_6H_5CH{=}CHPO\,[N(CH_3)_2]_2$ [58]

$$C_6H_5CH=CHPOCl_2 + 4\,(CH_3)_2NH \rightarrow C_6H_5CH=CHPO\,[N\,(CH_3)_2]_2 + 2\,(CH_3)_2NH \cdot HCl$$

К 100 *мл* охлажденной смеси, состоящей из 70 *мл* петролейного эфира и 30 *мл* бензола, прибавляли 9 *г* диметиламина и при перемешивании по каплям туда же приливали 11,05 *г* дихлорангидрида β-фенилвинилфосфиновой кислоты. После прибавления всего количества хлорангидрида перемешивание продолжали еще 2 часа. На утро реакционную смесь прогревали на водяной бане при 30—35° в течение 2 час. Осадок отфильтро-

вывали и двукратно промывали петролейным эфиром. Фильтрат обрабатывали небольшими порциями насыщенного раствора щелочи для удаления следов хлоргидрата диметиламина, просушивали над прокаленным поташом и разгоняли. Выделяли 6 *г* вещества (50,8% от теорет.) с т. кип. 180° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5665; d_4^{20} 1,0818.

Свойства амидов непредельных фосфорорганических кислот приведены в табл. 11 и 12.

Таблица 11

Амиды α, β-непредельных фосфиновых кислот

Формула		Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CHPO[N(CH_3)_2]_2$		82 (3)	1,4732	1,0257	52	[7]
$ROCH{=}CHP(O)R_2'$						
R	R′					
C_2H_5—	—$N(CH_3)_2$	108 (1)	1,4780	1,0401	57	[54]
C_2H_5—	—$N(C_2H_5)_2$	126,5 (2)	1,4755	1,0950	59	[54]
C_2H_5—	—NC_5H_{10}	60—61*				[54]
C_2H_5—	—$N(C_4H_9)_2$	172 (2)	1,4680	0,9399		[54]
$C_2H_5SCH{=}CHPO[NC_5H_{10}]_2$		62,5*			80—82	[42]
$ROCH{=}CHP(O)R_2'$						
R	R′					
$CH_3OC_2H_4$—	—$N(CH_3)_2$	144 (2)	1,4808	1,0879	56	[55]
$CH_3OC_2H_4$—	—$N(C_2H_5)_2$	153 (2)	1,4765	1,0191	59	[55]
$CH_3OC_2H_4$—	—NC_5H_{10}	187 (1)	1,5101	1,1026	84	[55]
$CH_3OC_2H_4$—	—$N(C_3H_7)_2$	160 (1)	1,4733	0,9932	65	[55
$CH_3OC_2H_4$—	—$N(C_4H_9)_2$	183 (1)	1,4710	0,9741	75	[55]
$C_2H_5OC_2H_4$—	—$N(CH_3)_2$	143 (2)	1,4770	1,0545	72	[55]
$C_2H_5OC_2H_4$—	—$N(C_2H_5)_2$	146 (1)	1,4749	1,0108	78	[55]
$C_2H_5OC_2H_4$—	—NC_5H_{10}	185 (2)	1,5062	1,0851	96	[55]
$C_2H_5OC_2H_4$—	—$N(C_3H_7)_2$	163 (2)	1,4721	0,9822	83	[55]
$C_2H_5OC_2H_4$—	—$N(C_4H_9)_2$	180 (1)	1,4705	0,9579	93	[55]
$C_4H_9OC_2H_4$—	—$N(CH_3)_2$	175 (2)	1,4758	1,0274	71	[55]
$C_4H_9OC_2H_4$—	—$N(C_2H_5)_2$	179 (2)	1,4730	0,9948	87	[55]
C_3H_7—	—$N(CH_3)_2$	105,5 (2)	1,4742	1,0182	73	[54]
C_3H_7—	—$N(C_2H_5)_2$	132 (2)	1,4709	0,9962	55	[54
C_3H_7—	—$N(C_3H_7)_2$	172 (2)	1,4678	0,9301		[54]
C_4H_9—	—$N(CH_3)_2$	116 (1)	1,4755	1,0090	50	[54]
C_4H_9—	—$N(C_2H_5)_2$	130 (2)	1,4729	0,9745	55	[54]
C_5H_{11}—	—$N(C_4H_9)_2$	192—193 (2)	1,4691	0,9249		[54
C_6H_5—	—$N(CH_3)_2$	145 (2)	1,4858	1,1199	50	[54]
C_6H_5—	—$N(C_2H_5)_2$	161 (2)	1,5200	1,0402	58	[54]

Таблица 11 (окончание)

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
R — R′					
C_6H_5 — — NC_5H_{10}	202 (1)	1,5528	1,1193		[54]
C_6H_5 — — $N(C_4H_9)_2$	212 (0,5)	1,5060	0,9886		[54]
$CH_2=C(CH_3)PO[N(CH_3)_2]_2$	76—80 (2—3)	1,4735			[28,53]
$(CH_3)_2C=CHPO\left[N\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\right]_2$	96 (0,7)			35	[59]
$C_6H_5CH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$	180 (2)	1,5665	1,0818	50,8	[58]
$C_6H_5CH=CHPO[N(C_2H_5)_2]_2$	103,5*			78,4	[58]
$C_6H_5CH=CHPO[NC_5H_{10}]_2$	135—136*				[58]
$C_6H_5CH=CHPO[N(C_3H_7)_2]_2$	192 (2)	1,5290	1,0050		[58]
$C_6H_5CH=CHPO[N(C_4H_9)_2]_2$	39—40*				[58]

* Температура плавления.

Таблица 12

Амиды и амидоэфиры β, γ-непредельных фосфиновых кислот

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	Литература
$CH_2=C(CN)CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\Vert}{P}}\langle\begin{matrix}R'\\ R''\end{matrix}$		
R — R″		
$-NHCH_3$ — $-NHCH_3$	171—174 (0,7)	[60]
$-NHCH_3$ — $-OC_2H_5$	151—154 (0,7)	[60]
$-N(C_2H_5)_2$ — $-OC_4H_9$	165—168 (1)	[60]
$-N(C_2H_5)_2$ — $-OC_6H_5$	164—168 (0,7)	[60]
$-N(C_2H_5)_2$ — $-N(C_2H_5)_2$	162—165 (0,7)	[60]
$-N(C_3H_7)_2$ — $-N(C_3H_7)_2$	189—193 (0,7)	[60]
$CH_2=C(COOCH_3)-CH_2PO[NHCH_3]_2$	167—169 (0,7)	[61]
$CH_2=C(COOCH_3)-CH_2PO[N(C_2H_5)_2]_2$	167—169 (0,7)	[61
$CH_3C=CHC(CH_3)_2\overset{O}{\overset{\Vert}{P}}NHC_6H_5$** (цикл через O между CH_3C и P)	122—125*	[32]
$CH_2=CHCH=CHPO[N(CH_3)_2]_2$**	102—120 (1,25—2,5)	[62]
$CH_2=CHCH=CHPO[N(CH_2CH=CH_2)_2]_2$**	157—170 (1)	[62]

* Температура плавления.
** Строение кислотной части молекулы строго не доказано.

Эфиры непредельных фосфорорганических кислот и предельных спиртов

Синтезированные любым из описанных выше способов хлорангидриды непредельных кислот фосфора при обработке их предельными спиртами, меркаптанами (иногда в присутствии органических оснований), алкоголятами или меркаптидами превращаются в эфиры или тиоэфиры соответствующих кислот [7, 28, 43, 44, 58—72].

Того же типа эфиры образуются в результате взаимодействия алкилгетрахлорфосфинов со спиртами [73]

$$R'PCl_4 + 3ROH \rightarrow R'PO(OR)_2 + RCl + 3HCl,$$

где R′— непредельные, а R — предельные радикалы (аналогично получению непредельных кислот при гидролизе алкилтетрахлорфосфинов [12, 14]) или в результате присоединения диалкилфосфористых и тиофосфористых кислот к эфирам фенилпропиоловой кислоты [74]:

$$ROOC—C \equiv C—C_6H_5 + HPX(OR)_2 \rightarrow ROOC—CH = C(C_6H_5)PX(OR)_2,$$

где X — кислород или сера.

К эфирам непредельных фосфиновых кислот приводит также реакция отщепления элементов галоидводородных кислот, двух атомов галоида или элементов воды от эфиров (соответственно) β-галоидалкил- и β-галоидалкенил- [71, 73, 75—82], дигалоидалкил-[83, 84] или α-оксиалкилфосфиновых кислот [85] по следующей общей схеме:

$$R'CHX—CR''R'''PO(OR)_2 \xrightarrow{—HX(R''X \text{ или } H_2O)} R'CH = CR'''PO(OR)_2,$$

где X — галоид или водород; R″ — галоид, гидроксил или водород.

Диэтилвинилфосфинат $CH_2{=}CHPO(OC_2H_5)_2$ [7]

$$CH_2 = CHPOCl_2 + 2C_2H_5OH + 2C_5H_5N \rightarrow CH_2 = CHPO(OC_2H_5)_2 + 2C_5H_5N \cdot HCl$$

7,25 *г* (0,05 моля) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты в 10 *мл* серного эфира постепенно прибавляли к смеси 4,6 *г* (0,1 моля) этилового спирта, 7,9 *г* (0,1 моля) пиридина и 50 *мл* серного эфира при перемешивании и температуре от —4 до +2° в реакционной смеси, к которой затем прибавляли еще 50 *мл* эфира. На следующий день осадок солянокислого пиридина отфильтровывали, от фильтрата отгоняли растворитель и фракционировали остаток. Получали 3,7 *г* (45% от теорет.) диэтилвинилфосфината. Т. кип. 62° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4338; d_4^{20} 1,0550.

Диэтилвинилфосфинат $CH_2{=}CHPO(OC_2H_5)_2$ [75]

$$ClCH_2CH_2PO(OC_2H_5)_2 + KOH \rightarrow CH_2 = CHPO(OC_2H_5)_2 + KCl + H_2O$$

17,6 *г* диэтил-β-хлорэтилфосфината прибавляли к раствору 4,9 *г* едкого кали в спирте. При этом происходило разогревание раствора и выпадал осадок хлористого калия. Реакционную смесь нагревали 1 час на водяной бане, затем осадок отфильтровывали, от фильтрата отгоняли спирт, а остаток перегоняли в вакууме. Получали две основные фракции, кипящие при 70—75° (3 *мм*) и 96—105° (3 *мм*).

Вторичная перегонка первой фракции давала 6,1 *г* (42,5%) диэтилвинилфосфината; т. кип. 68—70° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4300; d_4^{20} 1,0526. При замене исходного эфира на диэтил-β-бромэтилфосфинат аналогичным методом получен диэтилвинилфосфинат с выходом 95% от теорет. [77].

Диметил-α-этоксивинилфосфинат $CH_2{=}C(OC_2H_5)PO(OCH_3)_2$ [80]

$$BrCH_2CH(OC_2H_5)PO(OCH_3)_2 + KOH \rightarrow CH_2 = C(OC_2H_5)PO(OCH_3)_2 + KBr + H_2O$$

В колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, помещали 100 *мл* 2%-ного безводного спиртового раствора едкого кали. При перемешивании и охлаждении льдом к нему медленно прибавляли 9 *г* ди-

метил-α-этокси-β-бромэтилфосфината. По окончании приливания реакционную смесь нагревали до кипения. Осадок бромистого калия отфильтровывали и промывали небольшой порцией безводного спирта. Спирт отгоняли, остаток разгоняли в вакууме. После двух последовательных разгонок получали 4,7 *г* (75,3% от теорет.) диметил-α-этоксивинилфосфината в виде бесцветной легкоподвижной жидкости с характерным запахом, желтеющей на воздухе. Т. кип. 122—123° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4462; d_4^{20} 1,1702.

Огромное значение для синтеза эфиров кислот фосфора имеет перегруппировка, характерная для фосфорорганических соединений, открытая А. Е. Арбузовым [86]. Суть этой перегруппировки (подробнее она рассматривается ниже) заключается в том, что эфиры кислот трехвалентного фосфора под влиянием галоидсодержащих соединений превращаются в эфиры кислот пятивалентного фосфора по схеме

$$R'X + P(OR)_3 \longrightarrow \begin{matrix} R' \\ \diagdown \\ P(OR)_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ X \quad\quad O\,R \end{matrix} \longrightarrow R'PO(RO)_2 + RX$$

где X — галоид.

В последние годы было показано, что арбузовская перегруппировка происходит также при действии альдегидов, сульфидов и некоторых других соединений на эфиры кислот трехвалентного фосфора. При помощи арбузовской перегруппировки получены сотни различных эфиров фосфиновых кислот, в том числе и непредельных.

В конце прошлого века Михаэлис и Беккер [87] нашли, а впоследствии Нилен [88] подробно разработал метод получения эфиров алкилфосфиновых кислот, заключающийся во взаимодействии галоидных алкилов с диалкилфосфитами натрия:

$$R'X + NaPO(OR)_2 \rightarrow R'PO(OR)_2 + NaX.$$

Способ Михаэлиса и Беккера позволяет получать те же вещества, что и перегруппировка Арбузова, но является не столь универсальным вследствие протекания во многих случаях побочных реакций. Выходы эфиров алкилфосфиновых кислот по методу Михаэлиса — Беккера также обычно ниже, чем по методу Арбузова. Этими путями советские и зарубежные химики получили разнообразные эфиры аллил- [89—93], бутенил- [94, 95], метоксипентенил- [96, 97], бутоксипентенил- [98], акроилфосфиновых [99—101] и других непредельных фосфорорганических кислот [102, 103].

Частным случаем перегруппировки Арбузова является метод получения эфиров фосфонкарбоновых кислот, разработанный Арбузовым и Дуниным [104] по схеме

$$R'OOC - R'' - X + P(OR)_3 \rightarrow R'OOC - R'' - PO(OR)_2 + RX.$$

Этой реакцией, а также реакцией Михаэлиса — Беккера был синтезирован ряд эфиров фосфонкарбоновых кислот [101, 105—107] общего вида $R'OOC - R'' - PO(OR)_2$, где R и R″—предельные радикалы, а R′ — винил, аллил или другой непредельный радикал.

Диметилаллилфосфинат $CH_2=CHCH_2PO(OCH_3)_2$ [90]

$$CH_2 = CHCH_2Br + P(OCH_3)_3 \rightarrow CH_2 = CHCH_2PO(OCH_3)_2 + CH_3Br$$

1. 35 *г* триметилфосфита и двойное количество бромистого аллила (66—68 *г*) нагревали в запаянных трубках в течение 3 час. при 60—65°. При разгонке отгоняли обратно около 40 *г* бромистого аллила, около 5 *г* диметилметилфосфината и, кроме промежуточной фракции, получали 10 *г* (около 25% от теорет.) чистого диметилаллилфосфината.

II. 35 *г* триметилфосфита и 100 *г* бромистого аллила нагревали в колбе с обратным холодильником, соединенным через рогатый форштосс. Противоположный конец холодильника соединяли с ловушкой для бромистого метила. Ловушку погружали в снег с солью. Смесь нагревали в течение 5 час. при 76—78° (термометр в жидкости). Отгоняли 21 *г* бромистого метила (почти теоретическое количество). После отгонки избытка бромистого аллила (55 *г*) продукт разгоняли в вакууме. При 13 *мм* и 90—92° собрали 32 *г* (76% от теорет.) диметилаллилфосфината: d_0^0 1,1378; d_0^{20} 1,1160; n_D^{20} 1,4320.

Дибутилаллилфосфинат $CH_2{=}CHCH_2PO(OC_4H_9)_2$ [92]

$$CH_2{=}CHCH_2Cl + NaPO(OC_4H_9)_2 \rightarrow CH_2{=}CHCH_2PO(OC_4H_9)_2 + NaCl$$

Из 98 *г* дибутилфосфористой кислоты и 11,5 *г* натрия в 500 *мл* гексана получали дибутилфосфит натрия, к которому прибавляли 39 *г* хлористого аллила в течение 30 мин. Смесь кипятили с обратным холодильником 30 мин., затем ее обрабатывали 100 *мл* ледяной воды при наружном охлаждении. Выделившийся нижний слой экстрагировали гексаном, вытяжку объединяли с верхним слоем, и эту смесь трижды промывали водой (по 50 *мл*). Перегонкой получали 16,5 *г* сырого продукта с т. кип. 151° (5 *мм*). При повторении реакции (кипячение смеси 6 час. и промывание продукта реакции в гексане 500 *мл* воды) получали 15 *г* сырого продукта. В обоих случаях получалось некоторое количество более высоко кипящего дифосфинатного эфира.

Фракционированием сырого продукта (из обоих опытов) получали 17 *г* дибутилаллилфосфината; т. кип. 110° (0,4 *мм*); n_D^{25} 1,4336; d_{25}^{25} 0,9548.

Замена хлористого аллила на бромистый аллил и ведение процесса в 400 *мл* ксилола в течение 3 час. приводила к увеличению выхода продукта реакции до 39 *г*.

Простой и удобный общий способ получения эфиров разнообразных ненасыщенных фосфиновых кислот, содержащих окси- и кетогруппы, был предложен Пудовиком. Метод заключается в присоединении диалкилфосфористых и тиофосфористых кислот к непредельным альдегидам [108, 109] (по карбонильной группе) и к β,β-диметилдивинилкетону [110] в присутствии алкоголятов щелочных металлов, например:

$$CH_2{=}CHCHO + HPO(OR)_2 \rightarrow CH_2{=}CHCHOHPO(OR)_2.$$

Эти реакции протекают, как правило, с хорошими выходами.

Свойства эфиров непредельных фосфорорганических кислот и предельных спиртов приведены в табл. 13—27 (см. стр. 48—64).

ЭФИРЫ КИСЛОТ ФОСФОРА И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СПИРТОВ

Эфиры неорганических кислот фосфора (фосфористой, фосфорной, тиофосфорных, амидофосфорных)

Исходными веществами для этих соединений обычно служат треххлористый фосфор, хлорокись фосфора и тиотреххлористый фосфор.

Первым представителем полных ненасыщенных эфиров фосфористой кислоты был триаллилфосфит, полученный Зороастровой [111] двумя путями: взаимодействием аллилдихлорфосфита [112] с аллилатом натрия:

$$CH_2{=}CHCH_2OPCl_2 + 2NaOCH_2CH{=}CH_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow P(OCH_2CH{=}CH_2)_3 + NaCl$$

и взаимодействием треххлористого фосфора с аллиловым спиртом и пиридином (по Милобендзскому и Сахновскому [113])

$$PCl_3 + 3CH_2{=}CHCH_2OH + 3C_5H_5N \rightarrow$$
$$\rightarrow P(OCH_2CH{=}CH_2)_3 + 3C_5H_5N \cdot HCl.$$

Получение ненасыщенных эфиров фосфористой кислоты обработкой треххлористого фосфора непредельными спиртами в присутствии органи-

ческих оснований применяется наиболее часто. Этим путем, например, Камай и Чадаева [114,115] синтезировали ряд α-замещенных аллиловых эфиров фосфористой кислоты, применив в качестве органического основания диметиланилин (по Никонорову [116]), а Кузнецов и Валетдинов [117] — некоторые аллилцианалкилфосфиты.

Недавно были получены аллиловые и металлиловые эфиры фосфористой кислоты переэтерификацией триарилфосфитов соответствующими непредельными спиртами [118]. Большой интерес представляют смешанные эфиры фосфористой кислоты, содержащие цикл. Такие вещества были всесторонне изучены Арбузовым и Зороастровой [91], получившими их при взаимодействии аллилового спирта с хлорангидридами этилен-, триметилен- и α-метилтриметиленгликольфосфористых кислот в присутствии пиридина

$$\begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \!\!>\! PCl + CH_2 = CHCH_2OH + C_5H_5N \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \!\!>\! POCH_2CH = CH_2 + C_5H_5N \cdot HCl.$$

Аналогично Моррис и Винкль получили несколько эфиров фосфористой кислоты с тройной связью в молекуле [119].

Виниловые эфиры фосфористой и замещенных фосфористых кислот были синтезированы взаимодействием хлорангидридов этих кислот с триэтиламином и ацетальдегидом [120] или меркурбисацетальдегидом [121]; первая из этих реакций подробнее описана на стр. 43.

Аллилдихлорфосфит $CH_2=CHCH_2OPCl_2$ [112]

$$CH_2 = CHCH_2OH + PCl_3 \rightarrow CH_2 = CHCH_2OPCl_2 + HCl$$

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, помещали 135 г свежеперегнанного треххлористого фосфора, а затем при помешивании и тщательном охлаждении по каплям прибавляли 60 г аллилового спирта. Реакция сопровождалась бурным выделением хлористого водорода. Затем колбу нагревали на водяной бане 6 час. при одновременном пропускании CO_2. На следующий день жидкость сливали с осадка желтого фосфора и полифосфинов и перегоняли при обыкновенном давлении. Получали бесцветную светопреломляющую жидкость. Т. кип. 137° (756 *мм*); d^{18}1,2772. На воздухе дымит и имеет острый пронзительный запах. При действии воды разлагается на аллиловый спирт и фосфористую кислоту.

Триаллилфосфит $P(OCH_2CH = CH_2)_3$ [111]

$$PCl_3 + 3CH_2 = CHCH_2OH + 3C_5H_5N \rightarrow P(OCH_2CH = CH_2)_3 + 3C_5H_5N \cdot HCl$$

В колбу с обратным холодильником и капельной воронкой помещали смесь 87 г абсолютного аллилового спирта, 113,5 г пиридина и 200 *мл* абсолютного эфира. При наружном охлаждении колбы льдом до 0° и механическом перемешивании в эту смесь прибавляли по каплям свежеперегнанный треххлористый фосфор (68,7 г). После того как весь треххлористый фосфор был израсходован, реакционную массу перемешивали при этой же температуре еще 20—25 мин. Затем соль пиридина отфильтровывали и промывали несколько раз сухим эфиром. Продукты реакции после отгонки эфира перегоняли в вакууме с трехшариковым дефлегматором. Выделяли 71,77 г (71,6% от теорет.) эфира, кипящего при 89° (10,5 *мм*); n_D^{16} 1,4600; d_0^{20} 0,9967.

Немногие представители кислых непредельных эфиров фосфористой кислоты общей формулы $HPO(OR)_2$, где R — непредельный радикал, синтезировались обычно по следующей реакции [122—126]:

$$PCl_3 + 3ROH \rightarrow P(OR)_3 + 3HCl \rightarrow \left[\begin{matrix} H & & (OR)_2 \\ & \diagdown \; \diagup\!\!\!\diagup & \\ & P & \\ & \diagup \; \diagdown & \\ Cl & & OR \end{matrix} \right] + 2HCl \rightarrow$$

$$\rightarrow HPO(OR)_2 + 2HCl + RCl.$$

Генри [125] получил ди-(2,3-дииод-)аллилфосфористую кислоту взаимодействием пропаргилового спирта, иода и красного фосфора, а Кеннеди [127]—диаллилфосфористую кислоту обработкой триаллилфосфита аллиловым спиртом.

Диаллилфосфористая кислота $HPO(OCH_2CH = CH_2)_2$ [123]

$$PCl_3 + 3CH_2 = CHCH_2OH \rightarrow HPO(OCH_2CH = CH_2)_2 + CH_2 = CHCH_2Cl + 2HCl$$

В колбу на 250 *мл* помещали 117 *г* тщательно высушенного аллилового спирта. К охлажденному спирту при помешивании прибавляли по каплям свежеперегнанный треххлористый фосфор в количестве 91,9 *г* (из расчета 1 моль треххлористого фосфора на 3 моля аллилового спирта). Добавка каждой порции треххлористого фосфора сопровождалась сильным треском и выделением хлористого водорода. Прибавление продолжали 2 часа, причем непрерывно пропускали ток углекислоты. Когда был прибавлен весь треххлористый фосфор, охладительную смесь убирали и заменяли водяной баней, колбу через холодильник и приемник присоединяли к вакуум-насосу. Водяную баню осторожно нагревали, при этом отгонялся хлористый аллил и улетучивался хлористый водород. Через 3—5 час. остаток в колбе перегоняли в струе углекислоты под уменьшенным давлением. (Внимание! Перегонять не больше $^2/_3$ вещества, в противном случае возможен сильный взрыв.) При перегонке при 8 *мм* получали следующие фракции: I. до 95°—8 *г*; II. 98°—52 *г*; III. 98—102°—43 *г*.Вторую и третью фракции подвергали вторичной перегонке. При вторичной перегонке диаллилфосфористая кислота перегонялась спокойно, без разложения (при том же разрежении). При этом выделяли фракцию с т. кип. 97,5—98,5° (8 *мм*) в количестве 71 *г*. Выход чистого продукта составляет 65,7% от теорет.

Диаллилфосфористая кислота представляет собой бесцветную легкоподвижную жидкость со специфическим запахом, хорошо растворимую в воде и органических растворителях. d_0^0 1,1001; d_0^{20} 1,079; n_D^{20} 1,4430.

Заметим, что попытки получить по указанной схеме дикротил- и диизобутенилфосфористые кислоты окончились неудачей [128], хотя диаллилфосфористая кислота была приготовлена без затруднений.

Непредельные эфиры фосфорной и амидофосфорных кислот синтезируются взаимодействием хлорокиси фосфора, различных хлорфосфатов или амидохлорфосфатов с алкоголятами непредельных спиртов, с самими спиртами в присутствии органических оснований [129—138], например:

$$POCl_3 + 3CH_2 = CHCH_2OH + 3C_5H_5N \rightarrow PO(OCH_2CH = CH_2)_3 + 3C_5H_5N \cdot HCl,$$

или реакцией диаллилфосфористой кислоты с четыреххлористым углеродом и аммиаком [135]. Кузнецов и Валетдинов разработали новый способ получения триаллилфосфата, заключающийся в окислении триаллилфосфита [139]. (Получение подобным методом предельных фосфатов описано ранее [140—144].) Важно отметить, что полученный авторами эфир очищался перегонкой в вакууме без всяких осложнений, в то время как триаллилфосфат, приготовленный по старому методу, взрывался при перегонке с большой силой [145].

Три-β,β′,β″-хлораллилфосфат $PO(OCH_2CCl = CH_2)_3$ [130]

$$POCl_3 + 3CH_2 = CClCH_2OH + 3C_5H_5N \rightarrow PO(OCH_2CCl = CH_2)_3 + 3C_5H_5N \cdot HCl$$

К смеси 240 *г* (2,59 моля) β-хлораллилового спирта, 240 *г* толуола и 400 *г* сухого пиридина в двухлитровой трехгорлой колбе, снабженной термометром, механической мешалкой и капельной воронкой, прибавляли в течение часа при перемешивании 111 *г* (0,72 моля) хлорокиси фосфора в 111 *г* толуола. Температуру реакции поддерживали —30, —40°. Смесь, после ее доведения до комнатной температуры, заливали водой для растворения выпавшего солянокислого пиридина. Толуольный раствор отделяли, промывали водой, высушивали содой, отгоняли толуол и получали 167 *г* (71,8% от теорет.) сырого три-β,β′,β″-хлораллилфосфата.

21,4 *г* сырого продукта перегоняли в вакууме в присутствии 0,3 *г* гидрохинона и 3 *г* соды (для предотвращения взрыва). Получали 14,6 *г* чистого вещества с т. кип. 131—133° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4866.

Триаллилфосфат $PO(OCH_2CH = CH_2)_3$ [139]

$$P(OCH_2CH = CH_2)_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow PO(OCH_2CH = CH_2)_3$$

150 *г* триаллилфосфита помещали в длинную пробирку, снабженную барботером. Прибор нагревали в термостате в парах четыреххлористого углерода. Осушенный серной кислотой и хлористым кальцием, кислород из баллона пропускали через фосфит в течение 6 час. За это время коэффициент преломления реакционной массы снизился с 1,4560 до 1,4500. После двукратной перегонки при 1 *мм* получали 125 *г* (83% от теорет.) триаллилфосфата с т. кип. 93—95° (1 *мм*). Для определения констант продукт перегоняли еще раз.

Чистый триаллилфосфат имеет следующие константы: т. кип. 93—94° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4500; d_4^{20} 1,0815.

Хлорангидрид аллилтиофосфорной кислоты, являющийся исходным веществом для эфиров этой кислоты, был получен Плецем [146] присоединением серы к аллилдихлорфосфиту, а также обработкой тиотреххлористого фосфора аллиловым спиртом:

$$CH_2 = CHCH_2OPCl_2 + S \searrow$$
$$CH_2 = CHCH_2OPSCl_2.$$
$$CH_2 = CHCH_2OH + PSCl_3 \nearrow$$

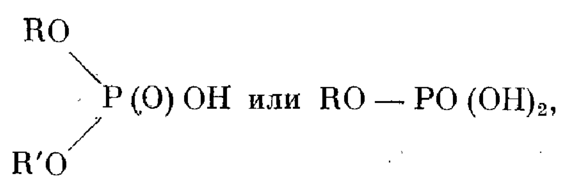
Однако ненасыщенные эфиры тиофосфорной кислоты, как правило, синтезировались присоединением серы к соответствующим триалкилфосфитам [91, 111, 121].

Триаллилтиофосфат $PS(OCH_2CH = CH_2)_3$ [111]

$$P(OCH_2CH = CH_2)_3 + S \rightarrow PS(OCH_2CH = CH_2)_3$$

К 20,2 *г* триаллилфосфита прибавляли 3,2 *г* размельченной кристаллической серы. Реакция происходила с саморазогреванием смеси. Вся сера растворилась. При разгонке получали 18,87 *г* (80,6% от теорет.) триаллилтиофосфата; т. кип. 125—127° 9 *мм*); n_D^{18} 1,4832; d_0^{18} 1,0827.

γ-Хлоркротиловые эфиры диалкилдитиофосфорных кислот получены Тихим [147] взаимодействием солей этих кислот с 1,3-дихлорбутеном-2 и содой. Непредельные кислые эфиры фосфорной кислоты типа



где R — непредельный радикал, представляют собой кристаллические вещества или неперегоняющиеся сиропы (в отличие от полных эфиров—

более или менее подвижных жидкостей). Они получались взаимодействием аллилового спирта с пятиокисью фосфора [148—150]

$$3CH_2 = CHCH_2OH + P_2O_5 \rightarrow CH_2 = CHCH_2OPO(OH)_2 + $$
$$+ (CH_2 = CHCH_2O)_2POOH,$$

гидролизом непредельных триалкилфосфатов или хлорфосфатов [151—153], реакцией галоидных алкилов с тринатрийфосфатами [154], а также взаимодействием хлорокиси фосфора и натрийацетоуксусного эфира с последующим гидролизом образующегося непредельного хлорфосфата [155]:

$$CH_3C\begin{matrix} \diagup ONa \\ \diagdown\!\!\diagdown CHCOOC_2H_5 \end{matrix} + POCl_3 \rightarrow CH_3C\begin{matrix} \diagup OPOCl_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown CHCOOC_2H_5 \end{matrix} \xrightarrow{2H_2O}$$

$$\rightarrow CH_3C\begin{matrix} \diagup OPO(OH)_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown CHCOOC_2H_5 \end{matrix}$$

Непредельные эфиры фосфорной кислоты, содержащие винильные и замещенные винильные группы, еще в недавнем прошлом не были известны. Однако в настоящее время описан ряд методов получения представителей этого класса.

Так, Апсон [156] сообщил о получении диэтилвинилфосфата отщеплением щелочью элементов хлористого водорода от диэтил-β-хлорэтилфосфата [1]:

$$ClCH_2CH_2OPO(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{-HCl} CH_2 = CH - OPO(OC_2H_5)_2.$$

Очень интересные сведения выяснились при детальном изучении взаимодействия α-галоидкарбонильных соединений с эфирами кислот трехвалентного фосфора. Подробно эта реакция разбирается ниже (см. стр. 38—41); здесь мы только укажем, что впервые Перковым и сотрудниками [158—160], а затем и рядом других исследователей [161—173] было показано, что взаимодействие α-галоидкарбонильных соединений с триалкилфосфитами может протекать не только по классической схеме арбузовской перегруппировки, но и иным путем, давая виниловые и замещенные виниловые эфиры диалкилфосфорных кислот:

$$P(OR)_3 + R'R''CX - CO - R''' \rightarrow (RO)_2P(O)OCR''' = CR'R'' + RX,$$

где X — галоид.

Диэтилвинилфосфат $CH_2 = CHOPO(OC_2H_5)_2$ [169]

$$ClCH_2CHO + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow CH_2 = CHOPO(OC_2H_5)_2 + C_2H_5Cl$$

665 *г* (4 моля) триэтилфосфита добавляли в течение 40 мин. при перемешивании к 314 *г* (4 моля) хлорацетальдегида. Наружным охлаждением поддерживали температуру реакции в пределах 50—60°. Затем смесь нагревали до 110° и отгоняли 178 *г* (70%) хлористого этила. Остаток фракционировали на 60-сантиметровой колонке с насадкой из стеклянных колец и получали 482 *г* (67%) диэтилвинилфосфата. Т. кип. 79° (6 *мм*); n_D^{35} 1,4100; d_4^{35} 1,0724.

---

[1] Аллен и сотрудники [157] после безуспешных попыток повторить данные Апсона считают их ошибочными.

Диэтил-α-метил-β-ацетилвинилфосфат $CH_3COCH = C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$ [167]

$$CH_3COCHClCOCH_3 + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow CH_3COCH = C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2 + C_2H_5Cl$$

К 30 *г* α-хлорацетилацетона, помещенного в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и вставленным в жидкость термометром, медленно по каплям прибавляли 37 *г* триэтилфосфита. После прибавления около одной трети триэтилфосфита началось разогревание реакционной смеси, сопровождаемое выделением хлористого этила. Дальнейшее прибавление триэтилфосфита вели с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 100—110°, а под конец реакции — не более 140°. После получасового нагревания на масляной бане при 130—140° реакционную смесь перегоняли в вакууме. Основную массу продукта перегоняли при 117—120° (2 *мм*). После повторной разгонки выделяли 34,5 *г* диэтил-(α-метил-β-ацетилвинил)фосфата. Т. кип. 119—120° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4489; d_4^{20} 1,1237.

Интересная перегруппировка была открыта американскими и немецкими исследователями, которые нашли, что при действии водной или спиртовой щелочи на эфиры β,β-дихлор- и β,β,β-трихлор-α-оксиэтилфосфиновых кислот происходит не только отщепление хлористого водорода, но и изменение скелета молекулы: эфиры фосфиновой кислоты перегруппировываются в галоидвиниловые эфиры фосфорной кислоты [174—176]:

$$CCl_3 - CHOHPO(OR)_2 \xrightarrow{-HCl} CCl_2 = CHOPO(OR)_2.$$

[Подробнее эта реакция будет рассмотрена ниже (см. стр. 41, 42).]

Гефтер и Кабачник [120] синтезировали тривинилфосфат взаимодействием хлорокиси фосфора с ацетальдегидом и триэтиламином (см. также стр. 43):

$$POCl_3 + 3CH_3CHO + 3N(C_2H_5)_3 \rightarrow PO(OCH = CH_2)_3 + 3N(C_2H_5)_3 \cdot HCl.$$

Недавно опубликован американский патент (без описания эксперимента) о методе получения виниловых и замещенных виниловых эфиров фосфорных кислот при обработке последних ацетиленом или его производными в присутствии солей ртути [177].

Свойства хлорангидридов и эфиров неорганических кислот фосфора приведены в табл. 28—39 (см. стр. 64—78).

Эфиры предельных и ароматических фосфинистых, фосфиновых и тиофосфиновых кислот. Эфиры фосфонкарбоновых кислот типа $ROOC - R'-PO(OR'')_2$ (где R и R′ — предельные, а R″ — непредельные радикалы)

Из ненасыщенных эфиров фосфинистых кислот известны их аллиловые и тиоаллиловые эфиры общей формулы $RP(XR')_2$ или $(C_6H_5)_2P - X - R'$ (X — кислород или сера; R′ — аллил или его производные), полученные взаимодействием соответствующих хлорфосфинов со спиртами в присутствии органических оснований [101, 178, 179].

При синтезе эфиров фосфиновых и фосфонкарбоновых кислот часто использовался метод арбузовской перегруппировки [101, 105, 180—183] или взаимодействие соответствующих хлорангидридов с непредельными спиртами в присутствии органических оснований [184—189]. Абрамов и сотрудники [190, 191] описали способ получения непредельных (аллиловых) эфиров α-оксиалкилфосфиновых кислот, заключающийся в присоединении диаллилфосфористой кислоты к альдегидам при каталитическом действии метилата натрия:

$$RCHO + HPO(OCH_2CH = CH_2)_2 \rightarrow RCHOHPO(OCH_2CH = CH_2)_2.$$

Также путем каталитического присоединения диаллилфосфористой кислоты к различным непредельным соединениям Пудовик и Хлюпина [128]

3*

получили ряд эфиров диаллилфосфонкарбоновых кислот общей формулы $ROOC - R' - PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$.

Легко заметить, что из непредельных эфиров различных фосфиновых кислот наиболее хорошо изучены аллиловые эфиры; это объясняется большей доступностью аллилового спирта по сравнению с другими ненасыщенными спиртами.

Диаллилфенилфосфинат $C_6H_5PO(OCH_2CH = CH_2)_2$ [184]

$$C_6H_5POCl_2 + 2CH_2 = CHCH_2OH + 2C_5H_5N \rightarrow C_6H_5PO\,(OCH_2CH = CH_2)_2 + 2C_5H_5N \cdot HCl$$

В трехлитровую трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром, капельной воронкой и обратным холодильником с хлоркальциевыми трубками, помещали 464 *г* (8 молей) аллилового спирта и 632 *г* (8 молей) пиридина. К этой смеси прибавляли при перемешивании 780 *г* (4 моля) дихлорангидрида фенилфосфиновой кислоты. Температура реакции устанавливалась 2—5° посредством охладительной смеси в бане (лед — соль). На реакцию требовалось 6 час. По окончании реакции смесь доводили до комнатной температуры. Затем добавляли 400 *мл* воды; отделившийся масляный слой немедленно перегоняли в вакууме. Продолжительное стояние сырого влажного эфира вызывает некоторый гидролиз. Необходимо температуру поднимать медленно и держать примерно следующий режим: до 50° (20 *мм*); 50—100° (меньше 10 *мм*) и 100—120° (5 *мм*).

При нагревании сырого эфира до температуры перегонки выделяются газообразные продукты, которые затрудняют установление необходимого низкого давления. Нагревание вещества слишком быстро при сравнительно высоком давлении ведет к расщеплению продукта и сильному понижению его выхода. Во всяком случае необходимо избегать нагревания остатка значительно выше 170° для предотвращения быстрого разложения.

Перегонка продукта лучше всего идет при 1—2 *мм* в присутствии небольшого количества ингибитора — рицинолята меди. Выход перегнанного продукта — 777 *г* (81,6% от теорет.); т. кип. 128° (1 *мм*); n_D^{25} 1,5128; d_4^{25} 1,1097.

Виниловые эфиры алкил- и арилфосфиновых кислот удалось синтезировать совершенно другими методами, а именно: отщеплением хлористого водорода от соответствующих β-хлорэтиловых эфиров (Апсон [156]) [1], реакцией α-галоидкарбонильных соединений с эфирами фенилфосфиновой кислоты [169] (по Перкову, см. стр. 38—41):

$$C_6H_5P(OR)_2 + R'-CO-CR''R'''X \rightarrow C_6H_5P(=O)(OR)(OCR' = CR''R''') + RX.$$

где X — галоид, а также взаимодействием хлорангидридов фосфиновых кислот с ацетальдегидом и триэтиламином [120, 192] (см. стр. 43) по следующей схеме:

$$R_2P(=O)-Cl + CH_3CHO + N(C_2H_5)_3 \rightarrow R_2P(O)OCH = CH_2 + N(C_2H_5)_3 \cdot HCl.$$

Дивинилметилфосфинат $CH_3PO(OCH = CH_2)_2$ [120]

$$CH_3POCl_2 + 2CH_3CHO + 2N(C_2H_5)_3 \rightarrow CH_3PO\,(OCH = CH_2)_2 + 2N(C_2H_5)_3 \cdot HCl$$

К смеси 40 *г* ацетальдегида, 62 *г* триэтиламина и 0,5 *г* фенил-β-нафтиламина прибавляли по каплям 20 *г* дихлорангидрида метилфосфиновой кислоты в растворе 20 *мл* бензола в течение 2 час. при —8, —10°. Затем смесь перемешивали 1 час при комнатной температуре. Разгонку смеси в вакууме проводили на следующий день без удаления

[1] См. примечание на стр. 34.

солянокислого триэтиламина. Вторую перегонку вещества над ортофосфорной кислотой вели при 8 *мм* остаточного давления и получали 5 *г* (23% от теорет.) чистого дивинилового эфира метилфосфиновой кислоты. Бесцветная прозрачная жидкость, слегка желтеющая через 1—2 дня на свету, в темноте — через 1—2 недели. Т. кип. 64—65° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4394; d_4^{20} 1,1097.

Свойства эфиров предельных фосфорорганических кислот и непредельных спиртов приведены в табл. 40—45 (см. стр. 78—84).

Эфиры непредельных фосфорорганических кислот и непредельных спиртов

Простейшим примером таких эфиров является диаллиловый эфир аллилфосфиновой кислоты, полученный изомеризацией триаллилфосфита [111]. Другие эфиры фосфиновых кислот, содержащие двойные связи и в кислотной и в спиртовой частях молекулы, синтезированы при помощи арбузовской перегруппировки [105], взаимодействием хлорангидридов ненасыщенных фосфиновых кислот с аллиловым спиртом и пиридином [63—65, 186], а также реакцией хлорангидрида β-хлорэтилфосфиновой кислоты с ацетальдегидом и триэтиламином [120].

Диаллилаллилфосфинат $CH_2=CHCH_2PO(OCH_2CH=CH_2)_2$ **[111]**

$$P(OCH_2CH=CH_2)_3 \xrightarrow{CH_2=CHCH_2J} CH_2=CHCH_2PO(OCH_2CH=CH_2)_2$$

Смесь 9,8 *г* триаллилфосфита и 4,6 *г* иодистого аллила (молярные соотношения 2,22 : 1) помещали в толстостенную трубку с впаянной в нее посредине капиллярной трубочкой. Уровень жидкости находился как раз на узкой части. Запаянную трубку со смесью оставляли стоять при комнатной температуре. Через сутки уровень жидкости в капиллярной трубке понизился. При нагревании трубки в высоком стакане с водой при температуре 80—90° в течение 3 час. объем жидкости изменился так, что можно было наблюдать понижение уровня в капиллярной трубке уже на 4,5—5 *см*. Дальнейшее нагревание больше не изменяло мениска, поэтому реакцию считали законченной. При вскрытии трубки давления газов внутри нее не было. Иодистый аллил отгоняли (было получено 5 *г*), а оставшуюся жидкость перегоняли в вакууме. Получали две фракции: I. 118—120,8° (8,5—9 *мм*) — 1,20 *г*; II. 120,8—122,1° (8,5—9 *мм*) — 7,98 *г*.

Вторую фракцию перегоняли вторично и получали 7,9 *г* (81% от теорет.) чистого диаллилаллилфосфината. Т. кип. 120—121° (8,5 *мм*); n_D^{20} 1,4618; d_0^{20} 1,0046. Продукт представляет собой бесцветную жидкость, хорошо растворимую в спирте, эфире, петролейном эфире, бензоле, хлороформе и других органических растворителях. Растворяется также в воде (в отличие от полного эфира фосфористой кислоты). Как производное пятивалентного фосфора, не реагирует с одногалоидными солями меди.

Свойства эфиров непредельных фосфорорганических кислот и непредельных спиртов приведены в табл. 46 (см. стр. 85).

В заключение приведенного краткого обзора методов синтеза непредельных эфиров кислот фосфора целесообразно рассмотреть несколько обстоятельнее образование виниловых эфиров этих кислот.

О НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЯХ, ВЕДУЩИХ К ОБРАЗОВАНИЮ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

Рассмотрение реакций образования виниловых эфиров кислот фосфора следует выделить из многочисленных реакций, ведущих к получению самых разнообразных непредельных фосфорорганических соединений.

При образовании различных типов этих соединений ненасыщенность молекулы либо заложена в исходных веществах, вступающих в ту или другую реакцию (аллиловый спирт, диаллилфосфористая кислота, галоидный аллил, непредельный галоидангидрид кислоты фосфора и т. д.), либо эта ненасыщенность возникает в результате простых преобразований

(дегидратация, дегидрогалоидирование и т. д.), не меняющих существенно скелет молекулы. В случае же получения виниловых эфиров кислот фосфора (кроме синтеза этих веществ по Апсону [1] [156]— дегидрохлорированием соответствующих β-хлорэтиловых эфиров—и взаимодействия ацетилена с кислотами фосфора [2] [177]) происходят более сложные преобразования молекулы, которые следует разобрать подробнее.

Мы рассмотрим следующие методы получения виниловых эфиров кислот фосфора: а) взаимодействием эфиров кислот трехвалентного фосфора с α-галоидкарбонильными соединениями; б) дегидрохлорированием диалкиловых эфиров α-окси-β,β-дихлор-и α-окси-β,β,β-трихлорэтилфосфиновых кислот и в) взаимодействием хлорангидридов кислот фосфора с ацетальдегидом и триэтиламином.

Взаимодействие эфиров кислот трехвалентного фосфора с α-галоидкарбонильными соединениями

Со времени открытия арбузовской перегруппировки почти полувековой опыт химиков всего мира показал, что многочисленные реакции различных типов галоидсодержащих соединений с эфирами кислот трехвалентного фосфора неизменно приводили к эфирам кислот пятивалентного фосфора или к окисям третичных фосфинов, причем обязательно возникала связь С—Р. Однако при изучении взаимодействия α-галоидкарбонильных соединений с триалкилфосфитами постепенно начали накапливаться наблюдения, которые не согласовывались с твердо установившимся мнением о том, что подобные реакции могут проходить только по основной схеме перегруппировки Арбузова.

Так, в 1946 г. Разумов и Петров [193], желая синтезировать фосфонацетон взаимодействием бромацетона с триэтилфосфитом, получили два продукта, вместо одного, с разными свойствами и константами, но с одинаковой суммарной формулой (судя по анализу на фосфор), соответствующей фосфонацетону. Явно разные вещества были получены Б. А. Арбузовым с сотрудниками [194] в результате взаимодействия триэтилфосфита с α- и γ-бромацетоуксусными эфирами. Вызывало также удивление, что простое смешение хлораля с триэтилфосфитом, давшее, по мнению Арбузова и Алимова [195], диэтилфосфондихлорацетальдегид $(C_2H_5O)_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{P}{-}CCl_2CHO$, немедленно приводило к взаимодействию этих веществ, сопровождающемуся большим экзотермическим эффектом, хотя арбузовская перегруппировка в случае эфиров фосфористой кислоты обычно требует предварительного нагревания компонентов. Однако анализы полученных веществ, согласующиеся с расчетными данными, и положительные качественные реакции на карбонильную группу приводили упомянутых авторов, а также и других исследователей [196—198] к заключению, что они получали продукты обычной арбузовской перегруппировки, но в двух таутомерных или изомерных формах. Интересно, что такое мнение сохранялось некоторое время даже после установления истинных продуктов этой реакции [199].

В 1952 г. Перков и сотрудники [158] открыли, что реакция α-галоидкарбонильных соединений с триалкилфосфитами может протекать не по обычной схеме арбузовской перегруппировки. Авторы показали, что взаимодействие хлораля и бромаля с триэтилфосфитом приводит не к диэтилфосфондигалоидацетальдегиду, а к непредельным изомерам этих соединений, а именно к дигалоидвинилдиэтилфосфатам $(C_2H_5O)_2PO(OCH{=}CX_2)$, где X = Cl и Br.

[1] См. примечание на стр. 34.
[2] Правильность этого метода пока не подтверждена.

Это открытие вызвало большой интерес, и вскоре появился ряд работ [159—171], посвященных детальному выяснению границ применения этой реакции, ее особенностей и механизма, накапливанию соответствующих фактических данных и, в первую очередь, конечно, получению точных сведений, позволяющих однозначно судить о строении исследуемых веществ. Кроме аналитических данных, говорящих о суммарной формуле, в этих веществах установлено наличие двойных связей (бромирование, хлорирование, поглощение в инфракрасной части спектра), отсутствие карбонильных групп (отрицательные реакции на карбонильную группу, отсутствие карбонильных частот в инфракрасной части спектра) и связь винильных или галоидвинильных групп с фосфором через кислород (переэтерификация с алкоголятами соответствующих спиртов дает известные триалкилфосфаты или диалкильные эфиры арилфосфиновых кислот). Некоторые реакции, характерные для альдегидной группы, такие как выделение металлического серебра при действии реактива Толленса на продукт реакции хлораля с триэтилфосфитом или медленное образование бис-2,4-динитрофенилгидразона глиоксаля при долгой обработке этого вещества сильно кислым раствором 2,4-динитрофенилгидразина, как оказалось, объясняются гидролизом диэтил-β,β-дихлорвинилфосфата с образованием дихлорацетальдегида или глиоксаля.

Из полученного довольно обширного экспериментального материала вытекает, что весьма многие эфиры фосфористой, амидофосфористой, алкил- и диалкилфосфинистых кислот при взаимодействии с карбонильными соединениями, содержащими в α-положении от одного до трех атомов галоида, способны образовывать эфиры фосфорной, амидофосфорной, алкил- и диалкилфосфиновых кислот с одной винильной (галоидвинильной, дигалоидвинильной) группой.

Образование таких виниловых эфиров или продуктов обычной арбузовской перегруппировки (обе реакции иногда протекают одновременно) зависит от ряда факторов: температурных условий, количества и вида атомов галоида, строения молекул исходных веществ и т. д.

Таким образом, реакции α-галоидкарбонильных соединений с эфирами кислот трехвалентного фосфора могут проходить по следующей общей схеме:

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>P-OR''' + \overset{X}{\underset{Z}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}Y-COR \;\begin{cases} \nearrow \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\overset{\overset{Z}{|}}{C}Y-COR + R'''X \\ \searrow \begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}\!\!>\underset{\underset{O}{\|}}{P}-OCR=CYZ + R'''X \end{cases}$$

Оказалось, что повышение температуры реакции способствует течению обычной арбузовской перегруппировки, а понижение — аномальной реакции. Уменьшение электроотрицательности галоида (от хлора к иоду) действует в ту же сторону, что и повышение температуры, и наоборот. Некоторые реакции протекают однозначно. Например, взаимодействие триэтилфосфита с хлоралем, бромалем, α-хлорацетоуксусным эфиром и ряд других реакций дают только непредельные эфиры кислот фосфора.

Третичные фосфины и ароматические фосфиты вообще не реагируют с α-галоидкарбонильными соединениями, но смешанные алкиларилфосфиты дают при умеренных температурах соответствующие винилфосфаты. Фосфиты с третичными спиртовыми группами (например, три-трет. бутилфосфит) реагируют с α-галоидкарбонильными соединениями так же, как с галоидными алкилами, т. е. выделяют олефины. Аллен и Джонсон

[169] кратко сообщают, что тритиофосфиты не дают с хлоралем дихлорвинилдитиофосфатов, а спектральный анализ продуктов реакции триэтилдитиофосфита с тем же хлоралем показал наличие там винилового эфира.

Активность галоидкарбонильных соединений уменьшается в ряду: альдегиды, кетоны, сложные эфиры, а в одном и том же классе соединений — по мере уменьшения числа атомов галоида.

В отношении механизма этой реакции Перков [160] предположил, что триэтилфосфит и хлораль вначале промежуточно образуют продукт обычной арбузовской перегруппировки или изомерный ему эфироальдегид с одновременным выделением хлористого этила. Промежуточный продукт немедленно распадается на ионы, которые перегруппировываются и соединяются в диэтилдихлорвинилфосфат:

$$(C_2H_5O)_3P + CCl_3CHO \begin{cases} \nearrow (C_2H_5O)_2POCCl_2CHO \rightarrow \\ \qquad\text{или} \\ \searrow (C_2H_5O)_2\underset{\substack{\| \\ O}}{P}CCl_2CHO \rightarrow \end{cases}$$

$$\begin{array}{l} \rightarrow (C_2H_5O)_2P{-}\bar{O} + \left([CCl_2CHO]^+ \rightarrow \left[CCl_2 = C\begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix} \right]^+ \right) \searrow \\ \rightarrow (C_2H_5O)_2\underset{\substack{\downarrow \\ O}}{P}{-} + \left([CCl_2CHO]^+ \rightarrow \left[CCl_2 = C\begin{smallmatrix} H \\ O \end{smallmatrix} \right]^+ \right) \nearrow \end{array} (C_2H_5O)_2\underset{\substack{\| \\ O}}{P}OCH = CCl_2.$$

Однако такая гипотеза была малообоснованной и вызвала совершенно естественную критику.

Более обоснованными представляются взгляды Аллена и Джонсона [169], которые считают, что неподеленная пара электронов фосфора в эфире кислоты трехвалентного фосфора атакует электрофильный углерод карбонильной группы (этого же мнения придерживаются также Хараш и Бенгельсдорф [171]) или — что, впрочем, менее вероятно — связанный с ним кислород, нуклеофильные свойства которого ослаблены присутствием в α-положении галоида, поляризующего молекулу. Получившееся промежуточное соединение выделяет галоидный алкил, образуя виниловый эфир:

$$\begin{matrix}A \\ B\end{matrix}\!\!>\!\overset{OR}{\underset{|}{\overset{|}{P}}}: + O = \overset{R'}{\overset{|}{C}} - \overset{Y}{\underset{\substack{| \\ X}}{\overset{|}{C}}} - Z \xrightarrow{(1)} \left[\begin{matrix}A \\ B\end{matrix}\!\!>\!\overset{OR}{\overset{|}{P}} - O - \overset{R'}{\overset{|}{C}} = C\!\!<\!\begin{matrix}Y \\ Z\end{matrix} \right]^+ [X]^-$$

$$\downarrow (2) \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \downarrow$$

$$\begin{matrix}A \\ B\end{matrix}\!\!>\!\overset{OR}{\overset{|}{P}} - C - \overset{Y}{\underset{\substack{| \\ X}}{\overset{|}{C}}} - Z \quad (\text{P, C связаны через } O) \rightarrow \begin{matrix}A \\ B\end{matrix}\!\!>\!\overset{O}{\overset{\uparrow}{P}} - O - \overset{R'}{\overset{|}{C}} = \overset{Y}{\overset{|}{C}} - Z + RX.$$

Кабачник и Российская [200], исследуя взаимодействие фосгена, хлорацетилхлорида и трихлорацетилхлорида с триалкилфосфитами, пришли к выводу, что начальная стадия открытой Перковым реакции протекает по механизму Аллена и Джонсона [169], т. е. при этом получаются α-окисные соединения. Последние, по мнению Кабачника и Российской, распадаются по системе сопряженных простых связей:

$$(RO)_2P(\to O)\text{—}CH(\text{—}O\text{—})\text{—}CCl_2\text{—}Cl \longrightarrow (RO)_2P(=O)OCH{=}CCl_2 + RCl$$

При рассмотрении предложенных механизмов взаимодействия α-галоидкарбонильных соединений с триалкилфосфитами напрашивается мысль, что не следует резко разграничивать обычную арбузовскую перегруппировку и «аномальную» реакцию только из-за того, что в результате этих процессов образуются разные вещества. В обоих случаях реакция начинается с присоединения галоидсодержащего соединения к эфиру кислоты трехвалентного фосфора (за счет неподеленной пары электронов фосфора), причем галоид не является абсолютно необходимым, а только облегчает такое присоединение, поляризуя молекулу. Действительно, было показано, что триалкилфосфиты могут реагировать с альдегидами [201], ангидридами [202], лактонами [203, 204], дисульфидами [205] и т. д., образуя эфиры кислот пятивалентного фосфора, причем течение всех этих реакций, видимо, идентично перегруппировке Арбузова.

Такая поляризация молекулы при наличии сопряжения может привести к переносу реакционного центра, причем степень переноса зависит от всего комплекса конкретных условий реакции, рассмотренного выше, и реакция, в зависимости от этого, будет протекать либо по Арбузову, либо «аномально».

Дегидрохлорирование эфиров α-окси-β,β-дихлор- и α-окси-β,β,β-трихлорэтилфосфиновых кислот

Работая с диметиловым эфиром α-окси-β,β,β-трихлорэтилфосфиновой кислоты, ряд исследователей [174—176] почти одновременно изучили, в частности, действие едкой щелочи на этот эфир. Как и следовало ожидать, всеми исследователями был выделен один и тот же продукт дегидрохлорирования, строение которого, однако, оказалось совершенно неожиданным.

На основании экспериментальных данных, полученных при исследовании этого вещества химическими и физическими методами, были подвергнуты критическому обсуждению структуры соединений, могущих образоваться при таком дегидрохлорировании:

$$(CH_3O)_2P(=O)\text{—}CHOH\text{—}CCl_3 \xrightarrow{-HCl} \begin{cases} (CH_3O)_2P(=O)\text{—}C(OH)=CCl_2 & \text{(I)} \\ (CH_3O)_2P(=O)\text{—}C(=O)\text{—}CHCl_2 & \text{(II)} \\ (CH_3O)_2P(=O)\text{—}C\text{—}CCl_2 \text{ (эпоксид, мостик O)} & \text{(III)} \\ (CH_3O)_2P(=O)\text{—}O\text{—}CH=CCl_2 & \text{(IV)} \end{cases}$$

Наиболее подробно эта реакция была изучена Бартелем и сотрудниками [174], которые обследовали дегидрохлорирование нескольких эфиров α-окси-β,β,β-трихлорэтилфосфиновой кислоты, а не только первого представителя этого ряда [175, 176]. Необходимо отметить, что метиловый

эфир указанной кислоты несколько отличается по своим свойствам от других эфиров (см. ниже). Это могло ввести в заблуждение относительно строения продуктов дегидрохлорирования.

Оказалось, что эти вещества не отвечают строению (I), так как не содержат активного водорода и гидроксильной группы (отрицательные пробы на реакцию Церевитинова и на ацетилирование; исследование в инфракрасной части спектра). Они также не отвечают строению (II), ибо не содержат карбонильной группы (продукты дегидрохлорирования — за исключением диметилового эфира — не реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином и солянокислым семикарбазидом). Вещества, отвечающие формуле (II), были приготовлены по методу Кабачника и Российской [206] и оказались несходными с исследуемым веществом.

Таким образом, при определении строения продуктов дегидрохлорирования оставалось сделать выбор между α-окисным строением (III) и дигалоидвиниловыми эфирами диалкилфосфорной кислоты (IV). Окисная структура исключалась, ибо вещества присоединяли молекулу хлора, не выделяя при этом хлористого водорода. Строение же (IV) полностью подтвердилось, ибо, кроме химического и спектрографического доказательств наличия двойной связи, эти вещества оказались идентичными (как по константам, так и по биологическому действию) диалкилдигалоидвинилфосфатам, синтезированными ранее Перковым и сотрудниками при взаимодействии α-галоидкарбонильных соединений с триалкилфосфитами.

Отмеченное выше образование озазона продуктом дегидрохлорирования диметилового эфира α-окси-β,β,β-трихлорэтилфосфиновой кислоты (в отличие от всех других эфиров этой кислоты) как будто говорит о наличии в нем карбонильной группы, что не согласуется с формулой (IV). Однако это противоречие кажущееся. Известно, что вещества, содержащие метоксигруппы, часто проявляют меньшую стабильность по отношению к гидролизу, чем аналогичные соединения с другими алкоксигруппами. Очевидно гидролиз диметилдихлорвинилфосфата протекает достаточно легко, выделяющийся при этом дихлорвиниловый спирт немедленно изомеризуется в дихлорацетальдегид, и последний образует озазон.

Необходимо указать, что выходы виниловых эфиров по этому способу, как правило, значительно ниже, чем по реакции, открытой Перковым. Механизма этой реакции ни Бартель, ни другие исследователи не предлагают. Учитывая взгляды Кабачника и Российской [200] (см. стр. 40,41), можно предположить, что и в этом случае процесс идет через промежуточное образование α-окисных соединений с их последующим распадом по системе сопряженных простых связей:

$$(RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CCl_3 \xrightarrow{OH'} (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}-\underset{\underset{O^-}{|}}{CH}-CCl_3 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (RO)_2P-CH-CCl_2-Cl \longrightarrow (RO)_2\underset{\underset{O}{\|}}{P}OCH{=}CCl_2 + Cl'$$

Взаимодействие хлорангидридов кислот фосфора с ацетальдегидом и триэтиламином

Эта реакция явилась продолжением исследования взаимодействия галогенидов трехвалентного фосфора с альдегидами. Кабачник и Шепелева [20—22, 24], разработав синтез хлорангидридов α-хлоралкилфосфиновых кислот взаимодействием галогенидов трехвалентного фосфора с альдегидами: $PCl_3 + RCHO \rightarrow RCHClPOCl_2$, нашли, что первой стадией (идущей на холоду) этого процесса является образование α-хлоралкиловых эфиров фосфористых кислот ($>P-Cl + RCHO \rightarrow >P-OCHCl-R$), претерпевающих дальнейшие изменения при нагревании. Образование первоначальных продуктов присоединения альдегида к галогениду трехвалентного фосфора было подтверждено Файзуллиным и Трифоновым методами физико-химического анализа [207]. Вводя в систему ацетальдегид — галогенид фосфора сильное органическое основание (триэтиламин), Гефтер и Кабачник [120, 192] получили ряд виниловых эфиров фосфиновых и фосфористых кислот, а также тривинилфосфат по следующей общей схеме:

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{O}{\|}}{P}-Cl + CH_3CHO + N(C_2H_5)_3 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!\underset{\underset{O}{\|}}{P}-O-CH=CH_2 + N(C_2H_5)_3 \cdot HCl.$$
$$\text{I}$$

Выходы в этой реакции невелики. Авторами при различных вариациях условий ведения процесса не удалось получить выходы виниловых эфиров кислот фосфора больше, чем 30—35% от теорет. Механизм образования виниловых эфиров кислот фосфора по этой реакции авторами не исследован. Можно предположить, что возникающий сначала α-хлорированный эфир дает с триэтиламином нестойкий комплекс (применяя триметиламин, такой комплекс удалось выделить), при разложении которого образуется виниловый эфир соответствующей кислоты фосфора, солянокислый триэтиламин и другие продукты.

Сладков и Петров [208], осуществившие аналогичную реакцию в карбоновом ряду, предполагают, что вначале альдегид изомеризуется в соответствующий виниловый спирт, который и реагирует с хлорангидридом кислоты. Такое предположение нам представляется маловероятным вследствие чрезвычайно слабой способности ацетальдегида к энолизации.

СВОЙСТВА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

Одним из важнейших свойств эфиров кислот трехвалентного фосфора является их способность превращаться в соединения с пятивалентным фосфором под влиянием самых разнообразных галоидсодержащих соединений (алкилов, ацилов, сложных и простых эфиров и т. д.). При этом из эфиров фосфористых или фосфинистых кислот образуются различные эфиры фосфиновых, фосфонкарбоновых кислот и т. п., в зависимости от состава взятого в реакцию эфира и взаимодействующего с ним компонента. Эта интереснейшая реакция была открыта в начале нашего века А. Е. Арбузовым [86] и носит его имя.

Общая схема арбузовской перегруппировки такова:

$$\begin{matrix} А \\ Б \end{matrix}\!\!>\!P-OR + R'X \longrightarrow \left[\begin{matrix} А \\ Б- \\ R' \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O-R \\ X \end{matrix}\right] \longrightarrow \begin{matrix} А \\ Б- \\ R' \end{matrix}\!\!>\!P=O + RX$$

где А и Б — алкильные или арильные группы, связанные с фосфором непосредственно или через кислород (или серу), а X — галоид. Трехвалентный фосфор за счет пары неподеленных электронов с большей или меньшей легкостью присоединяет галоидный алкил, ацил и т. д., переходя при этом в пятивалентное состояние. Продукты присоединения являются неустойчивыми веществами, если А и Б = R, RO, Ar, но значительно более прочными, если А и Б = ArO. (Следует отметить, что ряд веществ обоих типов был получен в аналитически чистом виде [209—212].) Эти вещества распадаются в первом случае самопроизвольно при комнатной температуре, а во втором — под влиянием высоких температур или гидроксилсодержащих соединений. При этом получаются эфиры кислот пятивалентного фосфора или окиси третичных фосфинов и галоидные алкилы (арилы), образующиеся из галоида и алкила (арила), связанного с фосфором через кислород (см. схему на стр. 43).

Теоретическому и экспериментальному изучению арбузовской перегруппировки посвящены многие работы как самого А. Е. Арбузова и его школы, так и других химиков в СССР и за границей. Из работ, в которых обобщены долголетние исследования в области арбузовской перегруппировки, необходимо назвать известную обзорную статью Б. А. Арбузова [213] и диссертацию Нестерова [214]. При помощи перегруппировки Арбузова, справедливо названной А. Н. Несмеяновым «столбовой дорогой в области синтеза фосфорорганических соединений», были получены многочисленные эфиры (в том числе и ненасыщенные) алкилфосфиновых и фосфонкарбоновых кислот.

Способность эфиров кислот трехвалентного фосфора перегруппировываться по Арбузову проявляется у непредельных эфиров обычно очень легко. Исследования Зороастровой [111] и Камая [180] показывают, что по скорости протекания этой перегруппировки аллиловый эфир фосфористой кислоты либо возглавляет ряд триалкилфосфитов, либо немного уступает в этом только триметилфосфиту. Интересно отметить, что, хотя α-замещенные аллиловые эфиры фосфористой кислоты легко реагируют с иодистым метилом и четыреххлористым углеродом и при этом выделяются соответствующие галоидалкилены, продукты таких реакций представляют собой сиропообразные жидкости, не перегоняющиеся без разложения даже при 1 *мм* остаточного давления. В то же время аналогичный бутениловый эфир без всяких осложнений дает обычный продукт арбузовской перегруппировки при действии иодистого метила [115].

Аллиловые эфиры арилфосфинистых кислот частично перегруппировываются уже во время перегонки в вакууме [105]:

$$ArP(OCH_2CH = CH_2)_2 \rightarrow \begin{matrix} Ar \\ CH_2 = CHCH_2 \end{matrix} \!\!> \underset{\displaystyle O}{\overset{}{\underset{\|}{P}}}OCH_2CH = CH_2.$$

Аллиловый и тиоаллиловый эфиры дифенилфосфинистой кислоты вообще не удалось выделить в чистом виде, ибо при перегонке и даже при стоянии на холоду (медленнее, разумеется) они полностью изомеризовались в окись и тиоокись дифенилаллилфосфина [178]:

$$(C_6H_5)_2P - X - CH_2CH = CH_2 \rightarrow \begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ CH_2 = CHCH_2 \end{matrix} \!\!> P = X,$$

где X — кислород или сера.

Говоря о свойствах аллиловых эфиров гликольфосфористых кислот, интересно отметить, что, претерпевая арбузовскую перегруппировку,

пятичленные циклы этих веществ размыкаются, а шестичленные остаются без изменений [91]:

$$\begin{matrix} CH_2O \\ | \\ CH_2O \end{matrix} \!\!>\! P-O-CH_2CH=CH_2 + RCl \rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!\!\begin{matrix} \diagup OCH_2CH=CH_2 \\ \diagdown OCH_2CH_2Cl, \end{matrix}$$

где R — аллил и бензил;

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} \!\!>\! P-O-CH_2-CH=CH_2 + RX \rightarrow$$

$$\rightarrow R-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\!\!\begin{matrix} \diagup O-CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \diagdown O-CH_2 \end{matrix} + CH_2=CH-CH_2X,$$

где RX — иодистый аллил, хлористый бензил и трифенилбромметан.

Аллиловые эфиры гликольфосфористой кислоты с семичленным кольцом оказались настолько неустойчивыми веществами, что при всех попытках их перегнать при 1—2 *мм* давления неизменно происходил взрыв.

Образование эфиров непредельных фосфиновых кислот по реакциям Арбузова и Михаэлиса — Беккера было подробно изучено советскими учеными как в области влияния строения галоидного производного и эфира фосфористой кислоты на течение и результаты реакций, так и в области механизмов этих процессов.

Пудовик и другие исследователи школы А. Е. Арбузова [93—98] исследовали взаимодействие солей диалкилфосфористых кислот с различными галоидаллильными соединениями. По данным авторов, эти реакции протекают неоднозначно и в зависимости от условий приводят к разным результатам. При наличии большого избытка диалкилфосфористой кислоты или растворителя происходят реакции двойного обмена, причем первичные галогениды реагируют обычно, а вторичные претерпевают аллильную перегруппировку:

$$\begin{matrix} R'CH=CH-CH_2X \\ R'CHX-CH=CH_2 \end{matrix} \xrightarrow{NaPO(OR)_2} R'CH=CH-CH_2-PO(OR)_2 + NaX.$$

Если же такие процессы проводились в отсутствие избытка реагента при наличии небольшого количества растворителя, то реакция не останавливалась на образовании эфиров аллилфосфиновых кислот, а наблюдалось присоединение к ним второй молекулы диалкилфосфористой кислоты:

$$R'CH=CH-CH_2PO(OR)_2 \xrightarrow[NaPO(OR)_2]{HPO(OR)_2} R'CH-CH_2-CH_2PO(OR)_2 \quad (I)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad PO(OR)_2$$
$$\updownarrow$$
$$R'CH_2-CH=CHPO(OR)_2 \xrightarrow[NaPO(OR)_2]{HPO(OR)_2} R'CH_2-CH-CH_2PO(OR)_2 \quad (II)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | $$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad PO(OR)_2$$

Почти исключительно получались 1,2-ди(диалкил)фосфиновые производные (соединения типа II). Авторы предполагают, что эти вещества образуются в результате предварительной изомеризации эфиров аллилфосфи-

новых кислот в термодинамически более устойчивые α,β-непредельные фосфиновые эфиры (см. I, II), которые и присоединяют молекулу диалкилфосфористой кислоты.

Взаимодействие галоидаллильных изомеров с эфирами фосфористой кислоты, так же как и с натрийдиалкилфосфитами, приводит к образованию эфиров β,γ-непредельных фосфиновых кислот [95, 96], причем с первичными галогенидами эта реакция идет значительно легче, нежели с вторичными.

Арбузовская перегруппировка под влиянием непредельных галоидных соединений, имеющих галоид при двойной связи, естественно затруднена или даже невозможна [215, 216].

Интересно отметить, что в то время как α-метил-β-бромстирол вызывает нормальную перегруппировку триэтилфосфита

$$C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CHBr+P(OC_2H_5)_3\rightarrow C_6H_5-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CHPO(OC_2H_5)_2,$$

действие β-бромстирола (причем только в жестких условиях) приводит к образованию диэтилового эфира этилфосфиновой кислоты [215].

Изучая действие 2-метил-2-хлорбутина-3 на метиловый, этиловый и бутиловый эфиры фосфористой кислоты, Пудовик [103] нашел, что, кроме перегруппировки Арбузова, при этом происходит полная ацетилен-алленовая перегруппировка с образованием сначала первичного продукта реакции — эфира диметилалленилфосфиновой кислоты

$$(CH_3)_2\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-C\equiv CH\rightarrow[(CH_3)_2C=C=CHCl]\xrightarrow{P(OR)_3}(CH_3)_2C=C=CH\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{P}}(OR)_3\rightarrow$$

$$\rightarrow(CH_3)_2C=C=CH-PO(OR)_2+RCl.$$

Бо́льшая часть такого эфира во время реакции легко присоединяет вторую молекулу триалкилфосфита

$$(CH_3)_2C=C=CH-PO(OR)_2+P(OR)_3\longrightarrow\left[(CH_3)_2C=\underset{\displaystyle {}^{+}P(OR)_3}{\underset{|}{C}}-CH=\underset{\displaystyle O^{-}}{\underset{|}{P}}(OR)_2\right]\longrightarrow$$

$$\longrightarrow(CH_3)_2C=\overset{\displaystyle PO(OR)_2}{\overset{|}{C}}-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{C}}HPO(OR)_2$$

переходя при этом, как видно из схемы, в 2-метил-3,4-ди-(диалкилфосфон)пентен, -гексен или -октен-2 (во всех случаях были выделены первичные и вторичные продукты реакции).

Кроме арбузовской перегруппировки, являющейся важнейшим путем превращения производных кислот трехвалентного фосфора в производные кислоты пятивалентного фосфора, такой переход может быть осуществлен за счет присоединения к трехвалентному фосфору кислорода, серы, иногда галоидов или галоидных алкилов (к триарилфосфитам) и т. д.

У непредельных эфиров фосфористой и фосфинистой кислот подобные реакции идут очень легко [5, 91, 111, 139, 146].

Перейдем к свойствам непредельных эфиров кислот фосфора, определяемым наличием кратных связей в их молекулах.

Описываемые соединения могут с большей или меньшей легкостью соединять галоиды и галоидводороды, обесцвечивать бромную воду и раствор перманганата. Очень интересные исследования свойств эфиров винилфосфиновой кислоты проведены Пудовиком с сотрудниками и некоторыми зарубежными исследователями.

Оказалось, что двойные связи этих соединений способны довольно легко присоединять различные нуклеофильные реагенты [217—223]. Так диалкилфосфористые кислоты реагируют с диэтиловым эфиром винилфосфиновой кислоты в присутствии алкоголятов щелочных металлов, образуя ди(диалкилфосфон)этаны:

$$CH_2 = CHPO(OC_2H_5)_2 + HPO(OR)_2 \xrightarrow{RONa} (RO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P} - CH_2CH_2 - PO(OC_2H_5)_2.$$

Таким же образом к винилфосфиновому эфиру были присоединены аммиак, амины, цианистый бензил, сероводород, меркаптаны, ацетоуксусный, циануксусный, малоновый эфиры и их гомологи, т. е. соединения, обладающие подвижным атомом водорода. Эти реакции обычно проводились в присутствии этилата натрия, а иногда (например, в случае диметиламина, пиперидина) и без катализатора.

Эти реакции, названные Пудовиком реакциями фосфонэтилирования, позволили легко и просто вводить фосфонэтильную группу $-(C_2H_5O)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-$ в самые разнообразные соединения [217,219—224].

Общая схема реакций фосфонэтилирования такова:

$$R'H + CH_2 = CH - PO(OC_2H_5)_2 \rightarrow R'CH_2 - CH_2PO(OC_2H_5)_2,$$

где $R' = (RO)_2\underset{\overset{\|}{O}}{P}-,\quad NH_2-,\quad R_2N-,\quad C_5H_{10}N-,\quad HS-,\quad -CH(COOC_2H_5)_2$

и другие радикалы (см. выше).

Кроме того, Пудовик и Имаев [219] и некоторые зарубежные химики [225, 226] нашли, что эфиры винилфосфиновой кислоты могут участвовать в диеновых синтезах в качестве диенофильной компоненты, хотя и менее реакционноспособной [219], чем α,β-ненасыщенные альдегиды, кетоны, нитрилы и эфиры карбоновых кислот. При этом образуются эфиры фосфиновых кислот, в которых фосфоналкильная группа связана с циклогексеновым (или с бициклогептеновым) кольцом, например:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ /\!\!/ \\ CH \\ | \\ CH \\ \backslash\!\!\backslash \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{l} CH - PO(OR)_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CH - PO(OR)_2 \\ \| \qquad | \\ CH \quad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array}$$

Таблица 13

Эфиры типа $CH_2=CXPO(OR)_2$, где X = H, Br, RO, CH_3COO

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2=CHPO(OCH_3)_2$	72,5 (10)	1,4330	1,1405	44	[7]
	82—84 (3,5)	1,4305	1,1696	80	[227]
$CH_2=CHPO(OC_2H_5)_2$	68—70 (3)	1,4300	1,0526	42	[75]
	50 (1)	1,4260 (25°)		95	[77]
$CH_2=CHPO(OCH_2CH_2Cl)_2$	137—139 (4)	1,4772	1,3182		[75]
	135—137 (4)	1,4787	1,3233	70	[228]
$CH_2=CH\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\langle{}^{O-CH_2}_{O-CH_2}\rangle CH_2$	129—130 (2)	1,4775	1,2570	53	[7]
$CH_2=CHPO(OR)_2$					
R					
$-C_3H_7$	83—85 (3)	1,4350	1,0057	45	[229]
$-C_3H_7$-*i*	58—60 (5)	1,4268	0,9908	16	[7]
$-C_4H_9$	101—102 (1,2)	1,4300	0,9757		[84]
	115—116 (5)	1,4372	0,9810	63,6	[219]
$-C_4H_9$-*i*	78—78,5 (3)	1,4356	0,9730	50	[230]
$-C_5H_{11}$-*i*	129 (13)	1,4400	0,9619	50	[229]
$-C_6H_{13}$	62 ($<1\cdot10^{-3}$)	1,4450	0,9515	54	[229]
$-C_7H_{15}$	64 ($<1\cdot10^{-3}$)	1,4478	0,9412	46	[229]
$-C_6H_5CH_2$	62 ($<1\cdot10^{-3}$)	1,5519	1,1647	35	[230]
—втор. C_8H_{17}	66 ($<1\cdot10^{-3}$)	1,4454	0,9234	14	[229]
$-C_6H_5$	142 (2)	1,5555	1,1947	70—80	[231]
$-C_6H_4Cl$-4	186—189 (3)	1,5681	1,3422	70—80	[231]
$-C_6H_3(CH_3)_2$-3,4	180—183 (2)	1,5520	1,1448	70—80	[231]
$-C_6H_3(CH_3)_2$ - 3,5	190—192 (2—3)	1,5512	1,1439	70—80	[231]
$CH_2=CBrPO(OC_2H_5)_2$	88—90 (3)	1,4681	1,4051		[7]
$CH_2=C(OC_2H_5)PO(OCH_3)_2$	122—123 (10)	1,4462	1,1702	75,3	[80]
$CH_2=C(OC_2H_5)PO(OC_2H_5)_2$	128—129 (13)	1,4420	1,0802	61,8	[79]
	128 (10)	1,4408	1,0930	76,6	[80]
$CH_2=C(OC_2H_5)PO(OC_4H_9)_2$	164—166 (13)	1,4426	1,0182	79,1	[80]
$CH_2=C(OC_2H_5)PO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	148—149 (10)	1,4378	0,9954	77,2	[80]
$CH_2=C(OC_3H_7\text{-}i)PO(OC_2H_5)_2$	115—117 (4)	1,4379	1,0462	66,5	[81]
$CH_2=C(OC_3H_7\text{-}i)PO(OC_4H_9)_2$	162—165 (5)	1,4432	1,0157		[81]
$CH_2=C(OC_4H_9)PO(OC_2H_5)_2$	131,5 (6)	1,4400	1,0263	68	[79]
	134—135 (5)	1,4430	1,0485	37,8	[81]
$CH_2=C(OCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$*	78 (0,5)	1,436		85—90	[232]
$CH_2=C(OCOCH_3)PO(OC_3H_7)_2$*	98 (0,5)	1,437		85—90	[232]
$CH_2=C(OCOCH_3)PO(OC_3H_7\text{-}i)_2$*	88 (0,5)	1,433		85—90	[232]

* Строение предположительное.

Таблица 14

Эфиры типа $XCH=CHPO(OR)_2$, где $X=Cl$, RO, ROC_2H_4O, RS

Формула		Т. кип., °C (мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$ClCH=CHPO(OC_4H_9)_2$		119—120 (4)	1,4502	1,0712		[84]
$ROCH=CH-PO(OR')_2$						
R	R'					
C_2H_5-	$-CH_3$	87 (2)	1,4508	1,1451	56	[63]
C_2H_5-	$-C_2H_5$	99,5 (2)	1,4476	1,0710	45	[63]
C_2H_5-	$-C_2H_4OCH_3$	155 (2)	1,4568	1,1267	76	[63]
C_2H_5-	$-C_2H_4OC_2H_5$	158 (1)	1,4545	1,0842	70	[63]
C_2H_5-	$-C_3H_7$	103 (1,5)	1,4475	1,0335	70	[63]
C_2H_5-	$-i\text{-}C_3H_7$	91 (2)	1,4402	1,0171	50	[63]
C_2H_5-	$-C_4H_9$	127 (2)	1,4492	1,0069	75	[63]
C_2H_5-	$-i\text{-}C_4H_9$	107 (0,5)	1,4453	1,0004	75	[63]
C_2H_5-	$-C_6H_{13}$	157—158 (2)	1,4511	0,9710		[63]
$CH_3OC_2H_4-$	$-CH_3$	124 (1)	1,4590	1,1747	77,9	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-C_2H_5$	134 (1)	1,4525	1,1067	76	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-C_2H_4OCH_3$	171 (1)	1,4620	1,1467	70	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-C_2H_4OC_2H_5$	175 (1)	1,4570	1,1088	76	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-C_3H_7$	143 (1)	1,4510	1,0585	88	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-i\text{-}C_3H_7$	134 (2)	1,4469	1,0529	77	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-C_4H_9$	153 (1)	1,4518	1,0354	75	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-i\text{-}C_4H_9$	148 (1)	1,4500	1,0341	77	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-C_6H_{13}$	180 (1)	1,4540	1,0004	80	[68]
$CH_3OC_2H_4-$	$-C_7H_{15}$	190 (1)	1,4562	0,9845	62	[68]
$C_2H_5OC_2H_4-$	$-CH_3$	126 (2)	1,4528	1,1429	76	[68]
$C_2H_5OC_2H_4-$	$-C_2H_5$	133 (2)	1,4512	1,0812	78	[68]
$C_2H_5OC_2H_4-$	$-C_2H_4OCH_3$	163 (1)	1,4602	1,1279	84	[68]
$C_2H_5OC_2H_4-$	$-C_2H_4OC_2H_5$	180 (1)	1,4546	1,0917	86	[68]
$C_2H_5OC_2H_4-$	$-C_3H_7$	140 (2)	1,4510	1,0470	80	[68]
$C_2H_5OC_2H_4-$	$-i\text{-}C_3H_7$	125 (2)	1,4452	1,0341	72	[68]
$C_2H_5OC_2H_4-$	$-i\text{-}C_4H_9$	143 (2)	1,4492	1,0159	82	[68]
$C_2H_5OC_2H_4-$	$-C_7H_{15}$	200 (1)	1,4546	0,9745	88	[68]
$C_4H_9OC_2H_4-$	$-CH_3$	132 (1)	1,4565	1,1100	77	[68]
$C_4H_9OC_2H_4-$	$-C_2H_5$	155 (2)	1,4519	1,0815	79	[68]
$C_4H_9OC_2H_4-$	$-C_2H_4OC_2H_5$	193 (2)	1,4561	1,0643	87	[68]
$C_4H_9OC_2H_4-$	$-C_3H_7$	163 (2)	1,4529	1,0199	83	[68]
$C_4H_9OC_2H_4-$	$-C_4H_9$	180 (2)	1,4532	1,0008	88	[68]
$C_4H_9OC_2H_4-$	$-i\text{-}C_4H_9$	172 (2)	1,4512	1,0002	83	[68]

Формула R	Формула R′	Т. кип., °С (мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_4H_9OC_2H_4-$	$-C_6H_{13}$	202 (2)	1,4550	0,9794	85	[68]
$C_4H_9OC_2H_4-$	$-C_7H_{15}$	207 (1)	1,4553	0,9644	89	[68]
C_3H_7-	$-CH_3$	95 (1)	1,4500	1,1095		[63]
C_3H_7-	$-C_2H_5$	106 (1)	1,4455	1,0523		[63]
C_3H_7-	$-C_2H_4OCH_3$	158 (1)	1,4565	1,1089		[63]
C_3H_7-	$-C_2H_4OC_2H_5$	156 (2)	1,4580	1,0694		[63]
C_3H_7-	$-C_3H_7$	128 (2)	1,4471	1,0201	60	[63]
C_3H_7-	$-i\text{-}C_3H_7$	110 (2)	1,4402	1,0042		[63]
C_3H_7-	$-C_4H_9$	139 (2)	1,4485	0,9969	64	[63]
C_3H_7-	$-i\text{-}C_4H_9$	121 (2)	1,4449	0,9906		[63]
C_3H_7-	$-C_6H_{13}$	157 (1)	1,4509	0,9664		[63]
$i\text{-}C_3H_7-$	$-CH_3$	94—95 (2)	1,4438	1,1042	62	[64]
$i\text{-}C_3H_7-$	$-C_2H_5$	103 (1)	1,4428	1,0450		[64]
$i\text{-}C_3H_7-$	$-C_2H_4OCH_3$	155 (3)	1,4555	1,1002	57	[64]
$i\text{-}C_3H_7-$	$-C_2H_4OC_2H_5$	155 (1)	1,4520	1,0652		
$i\text{-}C_3H_7-$	$-C_3H_7$	113 (1)	1,4439	1,0141	72	[64]
$i\text{-}C_3H_7-$	$-i\text{-}C_3H_7$	99 (2)	1,4360	0,9973		[64]
$i\text{-}C_3H_7-$	$-C_4H_9$	132—133 (2)	1,4460	0,9910		[64]
$i\text{-}C_3H_7-$	$-i\text{-}C_4H_9$	116 (1)	1,4440	0,9847		[64]
$i\text{-}C_3H_7-$	$-C_6H_{13}$	149 (2)	1,4498	0,9628		[64]
C_4H_9-	$-CH_3$	111 (2)	1,4515	1,0867	51	[63]
C_4H_9-	$-C_2H_5$	116 (2)	1,4460	1,0360		[63]
C_4H_9-	$-C_2H_4OCH_3$	161 (2)	1,4558	1,0873	55	[63]
C_4H_9-	$-C_2H_4OC_2H_5$	164 (2)	1,4532	1,0584	50	[63]
C_4H_9-	$-C_3H_7$	123 (2)	1,4478	1,0060	68	[63]
C_4H_9-	$-i\text{-}C_3H_7$	105 (2)	1,4401	0,9916		[63]
C_4H_9-	$-C_4H_9$	144 (2)	1,4491	0,9879	67	[63]
C_4H_9-	$-i\text{-}C_4H_9$	131,5 (2)	1,4460	0,9810	63	[63]
C_4H_9-	$-C_6H_{13}$	164—165 (2)	1,4518	0,9635	57	[63]
$i\text{-}C_4H_9-$	$-CH_3$	105 (2)	1,4487	1,0831	75	[64]
$i\text{-}C_4H_9-$	$-C_2H_5$	110 (2)	1,4435	1,0310	73	[64]
$i\text{-}C_4H_9-$	$-C_2H_4OCH_3$	163 (2)	1,4543	1,0900		[64]
$i\text{-}C_4H_9-$	$-C_2H_4OC_2H_5$	170 (2)	1,4509	1,0533		[64]
$i\text{-}C_4H_9-$	$-C_3H_7$	124 (2)	1,4442	1,0014		[64]
$i\text{-}C_4H_9-$	$-i\text{-}C_3H_7$	120 (2)	1,4405	0,9948		[64]
$i\text{-}C_4H_9-$	$-C_4H_9$	144 (1)	1,4470	0,9849	70	[64]
$i\text{-}C_4H_9-$	$-i\text{-}C_4H_9$	135 (2)	1,4440	0,9804		[64]

Формула		Т. кип., °С (мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
R	R′					
i-C_4H_9 —	— C_6H_{13}	165 (1)	1,4498	0,9597		[64]
i-C_5H_{11} —	— CH_3	109,5 (1)	1,4508	1,0667		[64]
i-C_5H_{11} —	— C_2H_5	119 (1)	1,4464	1,0928		[64]
i-C_5H_{11} —	— $C_2H_4OCH_3$	173 (1)	1,4550	1,0758		[64]
i-C_5H_{11} —	— $C_2H_4OC_2H_5$	179 (1)	1,4527	1,0453		[64]
i-C_5H_{11} —	— C_3H_7	132 (1)	1,4482	0,9960		[64]
i-C_5H_{11} —	— i-C_3H_7	120 (2)	1,4418	0,9866		[64]
i-C_5H_{11} —	— C_4H_9	148 (1)	1,4490	0,9896		[64]
i-C_5H_{11} —	— i-C_4H_9	145 (2)	1,4458	0,9734		[64]
i-C_5H_{11} —	— C_6H_{13}	171 (1)	1,4500	0,9618		[64]
C_6H_{13} —	— CH_3	125 (2)	1,4530	1,0489		[63]
C_6H_{13} —	— C_2H_5	136 (2)	1,4495	1,0110		[63]
C_6H_{13} —	— $C_2H_4OCH_3$	171 (2)	1,4560	1,0632		[63]
C_6H_{13} —	— $C_2H_4OC_2H_5$	188 (2)	1,4593	1,0348		[63]
C_6H_{13} —	— C_3H_7	138—139 (2)	1,4500	0,9891		[63]
C_6H_{13} —	— i-C_3H_7	129 (2)	1,4402	0,9804		[63]
C_6H_{13} —	— C_4H_9	156 (1)	1,4496	0,9723		[63]
C_6H_{13} —	— i-C_4H_9	151 (1)	1,4475	0,9660		[63]
C_6H_{13} —	— C_6H_{13}	190 (2)	1,4528	0,9515		[63]
C_6H_5 —	— CH_3	128 (2)	1,5233	1,2871		[65]
C_6H_5 —	— C_2H_5	140 (2)	1,5070	1,1367		[65]
C_6H_5 —	— $C_2H_4OCH_3$	188 (2)	1,5070	1,1755		[65]
C_6H_5 —	— $C_2H_4OC_2H_5$	198 (2)	1,5014	1,1386		[65]
C_6H_5 —	— C_3H_7	147 (2)	1,4994	1,0934		[65]
C_6H_5 —	— i-C_3H_7	135 (2)	1,4970	1,0870		[65]
C_6H_5 —	— C_4H_9	165 (2)	1,4971	1,0648		[65]
C_6H_5 —	— i-C_4H_9	157 (2)	1,4938	1,0596		[65]
C_6H_5 —	— C_6H_{13}	204 (1)	1,4925	1,0237		[65]
$RSCH{=}CHPO(OR')_2$						
R	R′					
C_2H_5 —	— $C_2H_4OCH_3$	160—161 (1)	1,4925	1,1512		[42]
C_2H_5 —	— $C_2H_4OC_2H_5$	168 (1)	1,4865	1,1056		[42]
C_2H_5 —	— C_3H_7	147 (2)	1,4930	1,0807		[42]
C_2H_5 —	— C_4H_9	168 (3)	1,4890	1,0317		[42]
C_2H_5 —	— C_6H_{13}	165 (1)	1,4808	1,0059		[42]
C_4H_9 —	— C_4H_9	153—154 (2)	1,4848	1,0235		[42]
C_4H_9 —	— C_6H_{13}	201 (2)	1,4790	1,0009		[42]

Таблица 15

Эфиры типа $CH_2 = CRPO(OR')_2$, где R = CH_3, CN, COOR, $C_2H_4COOC_2H_5$

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}C(CH_3)PO(OCH_3)_2$	44—46 (1—2)	1,4340			[28, 53]
$CH_2{=}C(CH_3)PO(OC_4H_9)_2$	86—87 (0,25)	1,4376			[28, 53]
$CH_2{=}C(CH_3)PO(OC_6H_5)_2$	160—180 (0,4)				[28, 53]
$CH_2{=}C(CN)PO(OCH_3)_2$ или $CN{-}CH{=}CHPO(OCH_3)_2$	95—96 (2)	1,4327	1,2458		[227]
$CH_2{=}C(CN)PO(OC_2H_5)_2$ или $CN{-}CH{=}CH{-}PO(OC_2H_5)_2$	124—127 (1)	1,4350	1,1277*	26,4	[215]
$CH_2{=}C(CN)PO(OC_4H_9)_2$	136—138 (15)	1,4208	1,0006	30,0	[82]
$CH_2{=}C(COOCH_3)PO(OCH_3)_2$	106 (2)	1,4412	1,1268	76	[227]
$CH_2{=}C(COOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$	118—119 (3)	1,4348	1,1621	75	[227]
$CH_2{=}C(COOCH_3)PO(OC_4H_9)_3$	125—126 (5)	1,4205	1,0143	20,7	[82]
$CH_3{=}C(COOC_2H_5)PO(OC_2H_5)_3$	99—100 (17)	1,4114	1,0684	44,2	[82]
$CH_2{=}C(C_2H_4COOC_2H_5)PO(OC_2H_5)_2$	145—165 (2)	1,4790			[233]

* d_{20}^{20}.

Таблица 16

Эфиры типов $RCH{=}CHPO(OR')_2$, где R=CH_3, ROOC, C_2H_5; $(CH_3)_2C{=}CHPO(OR)_2$; $C_5H_{11}CCl{=}CHPO(OR)_2$; $ROOCCH{=}C(C_6H_5)P(O)(C_2H_5)(OR)$

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_3CH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	78—81 (2)	1,4320(21)			[76]
$CH_3OOCCH{=}CHP(O)(OCH_3)(OC_2H_5)$	90—92 (1)				[100]
$CH_3OOCCH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	109—110 (1)	1,4483			[102]
$CH_3OCCCH{=}CHPO(OC_4H_9)_2$	130—133 (1)				[100]
$C_2H_5OOCCH{=}CHPO(OCH_3)_2$	80—81 (1)				[100]
$(CH_3)_2C{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	107 (5)	1,441	1,038		[37]
$C_3H_5CH{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	99—100 (1)	1,4376 (29,6°)	1,0112 (29,6°)	46,3	[78]
$C_5H_{11}CCl{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	152 (17)				[14]
$C_2H_5OOCCH{=}C(C_6H_5){-}P(C_2H_5)OOC_2H_5$	147—148 (0,5)	1,5082	1,1054	30	[74]

Эфиры типов $C_6H_5CX{=}CHPO(OR)_2$, где X=H, Cl; $C_6H_5C(CH_3){=}CHPO(OR_2)$; $C_9H_8PO(OR_2)$, где C_9H_8—инденил

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_5CH{=}CHPO(OR)_2$					
R					
$-CH_3$	129 (2); т. пл. 41—42°			57	[70]
$-C_2H_5$	138 (2)	1,5325	1,1082	67	[70]
$-C_2H_4OCH_3$	176 (2)	1,5246	1,1501		[70]
$-C_2H_4OC_2H_5$	187 (2)	1,5179	1,1114		[70]
$-C_3H_7$	158 (2)	1,5230	1,0700	75	[70]
$-i\text{-}C_3H_7$	137 (1)	1,5164	1,0547	26	[70]
$-C_4H_9$	172—173 (2)	1,5153	1,0403	81	[70]
$-i\text{-}C_4H_9$	159 (2)	1,5130	1,0342	67	[70]
$-i\text{-}C_5H_{11}$	200—212 (4)				[234]
$-C_6H_{13}$	187,5 (2)	1,5500	1,0054		[70]
$-C_7H_{15}$	213 (2)	1,5020	0,9888	65	[70]
$-C_8H_{17}$	238—240 (3)		0,973		[37]
$-C_6H_5$	Т. пл. 109°			85	[37]
$C_6H_5CCl{=}CHPO(OR)_2$					
R					
$-CH_3$	148—149 (1)	1,5595	1,2812	48	[71]
$-C_2H_5$	159 (2)	1,5410	1,2070	65	[71]
$-C_3H_7$	166 (2)	1,5288	1,1584	66	[71]
$-i\text{-}C_3H_7$	149 (1)	1,5220	1,1424		[71]
$-C_4H_9$	176 (1)	1,5212	1,1202	81	[71]
$-i\text{-}C_4H_9$	165 (1)	1,5188	1,1168	60	[71]
$C_6H_5C(CH_3){=}CHPO(OC_2H_5)_2$	149—150 (1,5)	1,5190	1,1009*	33,5	[215]
(инденил)—$PO(OR)_2$					
R					
$-CH_3$	146 (2)	1,5603	1,2109	50,3	[72]
$-C_2H_5$	150 (1)	1,5398	1,1410	60	[72]
$-C_3H_7$	162 (1)	1,5298	1,1392	60	[72]
$-C_6H_{13}$	206 (2)	1,5100	1,0220	63	[72]

* d_{20}^{20}.

Таблица 18

Эфиры типов $CX_2{=}C{<}^{A}_{O-A}$, $RCH = C{<}^{A}_{O-A}$, $R_2C = C{<}^{A}_{O-A}$,

$\begin{matrix} RC{=}CHA \\ \vert \\ O{-}A \end{matrix}$, $R_2C{=}C{<}^{A}_{CHR - A}$,

где $A{=}PO(OR)_2$; $X{=}H$, Cl; $R{=}CH_3$

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CPO(OCH_3)_2$ $OPO(OCH_3)_2$	141 (1)	1,4420	1,3214	84	[168]
$CH_2{=}CPO(OC_2H_5)_2$ $OPO(OC_2H_5)_2$	125—126 (0,5)	1,4396	1,1827	86,4	[168]
$CCl_2{=}CPO(OCH_3)_2$ $OPO(OCH_3)_2$	134—135 (0,75)	1,4770	1,4901	78,3	[168]
$CCl_2{=}CPO(OC_2H_5)_2$ $OPO(OC_2H_5)_2$	132—133 (0,5)	1,4660	1,3219		[168]
$CH_3CH{=}CPO(OC_2H_5)_2$ $OPO(OC_2H_5)_2$	128—129 (1,5)	1,4450	1,1690	78,6	[168]
$CH_3C{=}CHPO(OC_2H_5)_2$ $OPO(OC_2H_5)_2$	161—162 (1)	1,4478	1,1762	59	[167]
$(CH_3)_2C{=}CPO(OCH_3)_2$ $OPO(OCH_3)_2$	131—132 (0,5)	1,4580	1,2756	92,3	[168]
$(CH_3)_2C{=}CPO(OC_2H_5)_2$ $OPO(OC_2H_5)_2$	134—135 (1,5)	1,4503	1,1602	90,7	[168]
$(CH_3)_2C{=}CPO(OCH_3)_2$ $CH(CH_3)PO(OCH_3)_2$	180—182 (6)	1,4782	1,2218		[103]
$(CH_3)_2C{=}CPO(OC_2H_5)_2$ $CH(C_2H_5)PO(OC_2H_5)_2$	183—185 (6)	1,4598	1,1171		[103]
$(CH_3)_2C{=}CPO(OC_4H_9)_2$ $CH(C_4H_9)PO(OC_4H_9)_2$	207—210 (3)	1,4612	1,0505		[103]

Эфиры β,γ-непредельных фосфиновых кислот *

Формула R	Формула R′	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$RPO(OR')_2$						
R	R′					
$CH_2{=}CHCH_2-$	$-CH_3$	90—92 (13)	1,4320	1,1160**	76	[90]
$CH_2{=}CHCH_2-$	$\begin{matrix}-CH_2\\-CH_2\end{matrix}>CH_2$	Т. пл. 78°			74,3	[91]
$CH_2{=}CHCH_2-$	$-CH_3$, $-C_2H_5$	50—52 (1)				[235]
$CH_2{=}CHCH_2-$	$-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-$	130—131 (3)	1,4680	1,1540**	74,4	[91]
$CH_2{=}CHCH_2-$	$-C_2H_5$	90—91 (12) 100 (13)	1,4312	1,0380 1,0416***	17	[84] [89]
$CH_2{=}CHCH_2-$	$-i\text{-}C_3H_7$	96,5—97 (11)	1,4295 (17°)	1,0362 (17°)	70	[90]
		64—65 (35)	1,4277 (18°)	0,9828 (18°)	65	[90]
$CH_2{=}CHCH_2-$	$-C_4H_9$	110 (0,4)	1,4336 (25°)	0,9548 (25°)		[92]
$CH_3OCH{=}CHCH_2-$	$-CH_3$	125—126 (8)	1,4432	1,1570	30,0	[236]
$CH_3OCH{=}CHCH_2-$	$-C_2H_5$	123—124 (3)	1,4435	1,0985	34,5	[236]
$C_2H_5OCH{=}CHCH_2-$	$-C_2H_5$	132—134 (3)	1,4442	1,0603	19,2	[236]
$C_3H_7OCH{=}CHCH_2-$	$-C_3H_7$	153—155 (5)	1,4426	1,0089	11,0	[236]
$C_4H_9OCH{=}CHCH_2-$	$-C_4H_9$	156—157 (3)	1,4460	1,9806	40,6	[236
$i\text{-}C_4H_9OCH{=}CHCH_2-$	$i\text{-}C_4H_9$	150—151 (3)	1,4430	0,9750	17,4	[236]
$C_2H_5OCH{=}CHCH(CH_3)-$	$-C_2H_5$	136—138 (1)	1,4506	1,0436	17,1	[236]
$C_3H_7OCH{=}CHCH(CH_3)-$	$-C_3H_7$	152—154 (3)	1,4496	1,0046	12,9	[236]
$CH_2{=}C(CH_3)CH_2-$	$-C_2H_5$	108—117 (17)	1,4710	0,9858	42	[235]
$CH_2{=}C(CN)CH_2-$	$-CH_3$	137—140 (1)				[236]
$CH_2{=}C(CN)CH_2-$	$-C_2H_5$	150—153 (2)				[236]
$CH_2{=}C(CN)CH_2-$	$-C_3H_7$	174—176 (1—2)				[236]
$CH_2{=}C(CN)CH_2-$	$-C_4H_9$	182—185 (2)				[236]
$CH_2{=}C(COOCH_3)CH_2-$	$-C_2H_5$	172—174 (13)				[61]
$CH_3CH{=}CHCH_2-$	$-C_2H_5$	121,5—122 (19)	1,4380	1,0219	45	[94]

Формула		Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$[(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH=]_2$		226 (15)	1,4547	1,1247	53	[95]
Соединение такого же состава с неустановленным положением двойной связи		215—216 (10)	1,4559	1,1280		[237]
$RPO(OR')_2$						
R	R′					
$(CH_3)_2C=CHCH_2-$	$-C_2H_5$	117—118 (13)	1,4450	1,0080		[97]
$CH_3OC_2H_4CH=CHCH_2-$	$-CH_3$	144 (10)	1,4530	1,0950	37,6	[96]
$CH_3OC_2H_4CH=CHCH_2-$	$-C_2H_5$	146—147 (8)	1,4480	1,0380	63	[96]
$CH_3OC_2H_4CH=CHCH_2-$	$-i\text{-}C_4H_9$	145—146 (3)	1,4455	0,9819	63	[96]
$C_4H_9OC_2H_4CH=CHCH_2-$	$-C_2H_5$	169—171 (9)	1,4462	0,9918	78,5	[98]
$C_4H_9OC_2H_4CH=CHCH_2-$	$-C_4H_9$	190—191 (7)	1,4478	0,9685	49	[98]
$C_2H_5OOCCH_2CH=CHCH_2-$	$-CH_3$	172—173 (11)	1,4552	1,1528		[237]
$C_2H_5OOCCH_2CH=CHCH_2-$	$-C_2H_5$	167—168 (10)	1,4489	1,0851		[237]
$CH_3OC_2H_4C(CH_3)=CHCH_2-$	$-C_2H_5$	140—142 (8)	1,4530	1,0131		[97]
$CH_3CH=CHCH(CH_2COOC_4H_9)-$	$-C_4H_9$	200 (1,4)		0,997	18,3	[238]
$CH_2=CHCH_2P(O)(C_6H_5)OCH_3$		107—111 (1—2)				[239]
$C_2H_5OCH=CHCH_2P(O)(C_6H_5)OC_2H_5$		150—152 (0,5)	1,5136	1,0389**	11,2	[240]
$CH_2=C(OPO(OC_2H_5)_2)CH_2PO(OC_2H_5)_2$		193—195 (9)	1,4435	1,1623		[166]

* За исключением эфиров окси- и кетофосфиновых кислот, помещенных в табл. 20, амидоэфиров, помещенных в табл. 12, и эфиров типа $>C=C(CHR-PO(OR)_2)PO(OR)_2$, помещенных в табл. 18.

** d_{20}^{20}.

*** d_{20}^{17}.

Таблица 20

Эфиры β,γ-непредельных окси- и кетофосфиновых кислот

Формула		Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$RPO(OR')_2$						
R	R′					
$CH_2=CHCHOH-$	$-CH_3$	149—151 (13)	1,4575	1,2188	66,2	[108]
$CH_2=CHCHOH-$	$-C_2H_5$	154—155 (13)	1,4506	1,1225	77,1	[108]
$CH_2=CHCHOH-$	$-i\text{-}C_3H_7$	140—141 (7)	1,4415	1,0465	69,8	[108]
$CH_2=CHCHOH-$	$-C_4H_9$	169—172 (13)	1,4411	1,0130	15,0	[108]
$CH_2=CHCHOH-$	$-i\text{-}C_4H_9$	168—170 (13)	1,4348	0,9968	14,0	[108]
$CH_3CH=CHCHOH-$	$-CH_3$	150—152 (8)	1,4630	1,1690		[108]
$CH_3CH=CHCHOH-$	$-C_2H_5$	163—164 (9)	1,4555	1,1005		[108]
$(CH_3)_2C=CHC(CH_3)OH-$	$-CH_3$	136 (12)	1,4457	1,1163		[108]
$(CH_3)_2C=CHC(CH_3)OH-$	$-C_2H_5$	138 (11)	1,4400	1,0675		[108]
$(CH_3)_2C=CHC(CH_3)OH-$	$-C_4H_9$	171—172 (13)	1,4440	1,0084		[108]
$(CH_3)_2C=CHC(CH_3)OH-$	$-i\text{-}C_4H_9$	162—163 (12)	1,4409	1,0029		[108]
(фурил)$-CH=CH-CHOH-$	$-C_2H_5$	106—107*			87,2	[108]
$C_6H_5CH=CHCHOH-$	$-CH_3$	101—102*			87,0	[108]
$C_6H_5CH=CHCHOH-$	$-C_2H_5$	104—105*			75,4	[108]
$CH_2=CHCOPO(OCH_3)_2$**						[101]
$CH_2=CHCOPO(OC_2H_5)_2$		200—207 (5—10)	1,4519 (25°)			[241]
$CH_2=C(CH_3)COPO(OC_2H_5)_2$**						[99]
$CH_3C=CHC(CH_3)_2P(O)OC_4H_9$ (цикл через —O—)		82—100 ($2\cdot10^{-4}$)	1,4590	1,110	20	[31]
$CH_3C=CHC(CH_3)_2P(O)OC_{10}H_{21}$ (цикл через —O—)		104—145 ($1\cdot10^{-4}$)	1,4580	0,98	2	[31]

* Температура плавления.

** Полимеризуется при перегонке в вакууме.

Таблица 21

Эфиры γ,δ-непредельных алифатических и циклических фосфиновых кислот

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CHCHClCH_2PO(OR)_2$					
R					
$-CH_3$	112—114 (2)	1,4770	1,2365	50	[43]
$-C_2H_5$	122,5—123,5 (3)	1,4672	1,1532	52	[43]
$-C_2H_4OCH_3$	157—160 (2)	1,4720	1,1844	50	[43]
$-C_2H_4OC_2H_5$	165—167 (2)	1,4700	1,1348	62	[43]
$-C_3H_7$	121—123 (1)	1,4650	1,1011	65	[43]
$-i\text{-}C_3H_7$	113—116 (2)	1,4585	1,0845	44	[43]
C_4H_9	147 (2)	1,4625	1,0634	62	[43]
$-i\text{-}C_4H_9$	124—126 (2)	1,4608	1,0504	67	[43]
$-C_6H_{13}$	160—162 (1)	1,4628	1,0158	58	[43]
$CH_2{=}CHCH(OC_2H_5)CH_2PO(OC_2H_5)_2$	119—120 (7)	1,4231	1,044	17	[242]
$CH_2{=}C(CH_3)CHClCH_2PO(OR)_2$					
R					
$-CH_3$	119—121 (3)	1,4805	1,1971	50	[44]
$-C_2H_5$	134—135 (5)	1,4698	1,1237	84	[44]
$-C_2H_4OCH_3$	148—150 (2)	1,4738	1,1370	55	[44]
$-C_2H_4OC_2H_5$	155—157 (2)	1,4672	1,0981	50	[44]
$-C_3H_7$	136—137 (3)	1,4668	1,0828	73	[44]
$-i\text{-}C_3H_7$	127—128 (2)	1,4618	1,0712	70	[44]
$-C_4H_9$	140—141 (1)	1,4665	1,0530	75	[44]
$-i\text{-}C_4H_9$	141—142 (3)	1,4639	1,0456	83	[44]
$-C_6H_{13}$	160—162 (2)	1,4642	1,0043	61	[44]
$CH_3CH{=}CHCH_2CH(COOC_2H_5)-$ $-PO(OC_2H_5)_2$	156—157 (10)	1,4458	1,0617		[243]
$C_2H_5OOCCH{=}CHCH_2CH(CH_3)-$ $-PO(OCH_3)_2$	170—171 (20)	1,4585	1,1311		[237]
$C_2H_5OOCCH{=}CHCH_2CH(CH_3)-$ $-PO(OC_2H_5)_2$	165—166 (10)	1,4500	1,0638		[237]
$CH_3COCH{=}CHCH_2CH(CH_3)-$ $-PO(OCH_3)_2$	153—155 (11)	1,4635	1,1184		[237]
$CH_3COCH{=}CHCH_2CH(CH_3)-$ $-PO(OC_2H_5)_2$	163—164 (14)	1,4549	1,0542		[237]

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_3OC_2H_4CH{=}CHCH_2CH$— —$(COOC_2H_5)PO(OC_2H_5)$	167—169 (4)	1,4526	1,0718		[243]
CH_2; —$PO(OC_2H_5)_2$	88—89 (0,2)	1,4726	1,0042	96,6	[225]
Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2; —$CH_2PO(OC_2H_5)_2$		1,519			[225]
—$PO(OC_2H_5)_2$; —$COOCH_3$	115—118 (1)				[226]
CH_3; —I $O(OC_2H_5)_2$	118—119 (3)	1,4488	1,0166	63,5	[219]
CH_3; —$PO(OC_4H_9)_2$	155—156 (3)	1,4801	1,0379	65,2	[219]
CH_3; —$PO(OC_2H_5)_2$; CH_3	125—127 (7)	1,4505	0,9992	44,0	[219]
CH_3; —$PO(OC_4H_9)_2$; CH_3	156—157 (2)	1,4710	1,0042	36,4	[219]

Таблица 22

Эфиры других непредельных фосфиновых кислот с одной двойной связью

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
Cl, Cl, Cl, CCl_2, Cl, Cl (бициклическая структура) —$CH_2PO(OC_2H_5)_2$		1,519			[225]
$(CH_3)_2C{=}C{=}CHPO(OC_2H_5)_2$ (димер)	205—206 (5)	1,4795	1,0992		[103]
$CH_2{=}C(CH_3)[CH_2]_3PO(OC_2H_5)_2$	124 (8,5)	1,4418		45	[244]
$CH_2{=}C(CH_3)[CH_2]_2C(CH_3)PO(OCH_3)_2$	125 (12)	1,4492			[244]
$(CH_3)_2C{=}CHCOC_2H_4PO(OCH_3)_2$	169—171 (13)	1,4711	1,1130	59	[110]
$(CH_3)_2C{=}CHCOC_2H_4PO(OC_2H_5)_2$	149 (3)	1,4660	1,0658	52	[110]
$(CH_3)_2C{=}CHCOC_2H_4PO(OC_4H_9)_2$	198—200 (12)	1,4623	1,0111	57	[110]
$(CH_3)_2C{=}CHCOC_2H_4PO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	188—190 (10)	1,4511	1,0013	48,5	[110]
$(CH_3)_3CCH_2C\langle^{CH_2}_{C_2H_4}\rangle CH(CH_3)PO(OCH_3)_2$	125—127 (3,5)	1,4530			[244]
$CH_2{=}CHCH_2As(C_6H_5)PO(OC_2H_5)_2$	142—143 (1)		1,2568		[245]
$CH_2{=}CHCH_2OC_2H_4PO(OC_4H_9)_2$	156 (молекулярная перегонка)				[246]
$CH_2{=}CHCH_2OC_3H_6PO(OC_4H_9)_2$	156 (5—10)				[247]
$C_{17}H_{33}COOC_2H_4PO(OC_2H_5)_2$	184 (0,1)	1,4532 (30°)	0,9680 (30°)	53	[248]

Таблица 23

Эфиры непредельных фосфиновых кислот с двумя двойными связями или с одной тройной связью

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}C{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	140 (10)			31	[83]
$(CH_3)_2C{=}C{=}CHPO(OCH_3)_2$	117 (10)	1,4682	1,0852		[236]
$(CH_3)_2C{=}C{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	120—122 (10)	1,4555	1,0237		[236]
$(CH_3)_2C{=}C{=}CHPO(OC_4H_9)_2$	131—132 (4)	1,4310	0,9594		[236]
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CHPO(OR)_2$					
R					
$-CH_3$	77—78,5 (3)	1,4835	1,1021	60	[43]
$-C_2H_5$	84—87 (2)	1,4728	1,0465	75	[43]
$-C_2H_4OCH_3$	135—138 (2)	1,4775	1,1287	46	[43]
$-C_2H_4OC_2H_5$	145—147 (2)	1,4690	1,0954	43	[43]
$-C_3H_7$	103—104 (1)	1,4700	1,0163	90	[43]
$-i\text{-}C_3H_7$	83—84,5 (2)	1,4632	1,0030	87	[43]
$-C_4H_9$	129 (2)	1,4680	0,9922	65	[43]
$-i\text{-}C_4H_9$	111—113 (2)	1,4642	0,9819	86	[43]
$-C_6H_{13}$	150—153 (2)	1,4600	0,9839	48	[43]
$CH_2{=}CClCCl{=}CHPO(OCH_3)_2$ и $CHCl{=}CHCCl{=}CHPO(OCH_3)_2$ (видимо, смесь)	122—123 (1)	1,4940	1,3470	56	[52]
$CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CHPO(OR)_2$					
R					
$-CH_3$	95—96 (3)	1,4868	1,1015	74	[44]
$-C_2H_5$	93—95 (2)	1,4768	1,0415	85	[44]
$-C_2H_4OCH_3$	151—152 (3)	1,4798	1,0978	47	[44]
$-C_2H_4OC_2H_5$	154—155 (1)	1,4705	1,0670	49,5	[44]
$-C_3H_7$	127—128 (3)	1,4728	1,0108	81	[44]
$-i\text{-}C_3H_7$	93—94 (2,5)	1,4660	0,9911	79	[44]
$-C_4H_9$	118—119 (1)	1,4711	0,9854	84	[44]
$-i\text{-}C_4H_9$	138—139 (5)	1,4678	0,9781	78	[44]
$-C_6H_{13}$	137—138 (3)	1,4678	0,9588	60	[44]
$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCHOH{-}PO(OCH_3)_2$	153—154 (13)	1,4866	1,1165	17,5	[108]
$CH_3CH{=}CHCH{=}CHCHOH{-}PO(OC_2H_5)_2$	167—168 (17)	1,4774	1,0717	10,9	[108]
$CH_3C{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2$	108—110 (2,1)	1,4449		69	[249]
$C_6H_5C{\equiv}CPO(OC_2H_5)_2$	155 (1)	1,5312	1,1500		[71]
$C_6H_5C{\equiv}CPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	159—161 (1)	1,5090	1,0423		[71]

Таблица 24

Непредельные эфиры фосфонкарбоновых кислот типа $ROOC—R'—PO(OR'')_2$, где R — непредельный радикал

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2=CHOOCCH_2PO(OC_2H_5)_2$	103—104 (2,5)	1,4340	1,1190		[250]
$CH_2=CHCH_2OOCCH_2PO(OCH_3)_2$	114—114,5 (2)	1,4505	1,2064*		[105]
$CH_2=CHCH_2OOCCH_2PO(OC_2H_5)_2$	157—158 (10)	1,4426	1,1203*	55	[105]
$CH_2=CHCH_2OOCCH_2PO(OC_3H_7)_2$	146—147,5 (1)	1,4470**	1,0492**		[105]
$CH_2=CHCH_2OOCCH_2PO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	152—153 (6)	1,4357**	1,0520**		[105]
$CH_2=CHCH_2OOCCH_2PO(OC_4H_9)_2$	146—147,5 (1)	1,4470**	1,0492**		[250]
$CH_2=CHCH_2OOCCH_2PO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	154—156 (2)	1,4438**	1,0356**		[105]
$CH_2=CHCH_2OOCCH(CH_3)CH_2PO(OC_2H_5)_2$	117—119 (2,5)	1,4396	1,0799	41	[107]
$CH_2=CHCH_2OOCCH—PO(OC_4H_9)_2$ $\vert$ $CH_2=CHCH_2OOCCH_2$	122 (0,35)	1,4568	1,0755		[251]

* d_0^{20}.

** При 15°.

Таблица 25

Эфиры α, β-непредельных тиофосфиновых кислот типа $RPO(SR')_2$

Формула		Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$RCH=CHPO(SR')_2$						
R	**R'**					
$C_2H_5O—$	$—C_2H_5$	135 (2)	1,5475	1,1366	55,8	[67]
$CH_3OC_2H_4O—$	$—C_2H_5$	150 (1)	1,5511	1,1435	80	[69]
$C_4H_9OC_2H_4O—$	$—C_2H_5$	186 (2)	1,5365	1,1180	87	[69]
$C_4H_9O—$	$—C_2H_5$	154 (2)	1,5544	1,1410	52	[67]
$i\text{-}C_4H_9O—$	$—C_2H_5$	145 (2)	1,5370	1,0961	63	[67]
$i\text{-}C_4H_9O—$	$—C_6H_5$	72—73*			60	[67]
$C_6H_5O—$	$—C_2H_5$	162 (1)	1,5860	1,1535		[67]
$C_6H_5—$	$—C_2H_5$	168 (1)	1,6248	1,1469	58,8	[58]
$C_6H_5—$	$—C_6H_5$	117*				[58]

* Температура плавления.

Таблица 26

Эфиры α, β- и β, γ-непредельных тиофосфиновых кислот типа $RPS(OR')_2$

Формула		Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$ROCH{=}CHPS(OR')_2$						
R	R′					
C_2H_5—	—CH_3	86 (1)	1,4852	1,1373	60	[66]
C_2H_5—	—C_2H_5	107 (3)	1,4879	1,0970	50	[66]
$CH_3OC_2H_4$—	—CH_3	119 (6)	1,4775	1,1624	58	[69]
$CH_3OC_2H_4$—	—C_2H_5	120 (1)	1,4760	1,0904	73	[69]
$C_2H_5OC_2H_4$—	—CH_3	127 (2)	1,4712	1,1321	78	[69]
$C_2H_5OC_2H_4$—	—C_2H_5	133 (2)	1,4695	1,0081	82	[69]
i-$C_4H_9OC_2H_4$—	—CH_3	141 (1)	1,4690	1,0922	83	[69]
i-$C_4H_9OC_2H_4$—	—C_2H_5	145 (1)	1,4680	1,0296	80	[69]
i-C_3H_7—	—CH_3	95 (1)	1,4780	1,1035		[66]
i-C_3H_7—	—C_2H_5	105 (1)	1,4741	1,0510	63	[66]
C_4H_9—	—CH_3	107 (1)	1,4790	1,1018	70	[66]
C_4H_9—	—C_2H_5	117 (1)	1,4705	1,0687	60	[66]
C_6H_5—	—CH_3	151 (2)	1,5331	1,1945	50	[66]
C_6H_5—	—C_2H_5	159 (2)	1,5375	1,1263	75	[66]
$RPS(OR')_2$						
R	R′					
$CH_3C(CH_3){=}CH$—	—$C_6H_4NO_2$	103—105*				[5]
C_8H_{15}—	—$C_6H_4NO_2$	81—82*				[5]
$C_6H_5CH{=}CH$—	—CH_3	124 (1)	1,5890	1,1704	65,3	[58]
$C_6H_5CH{=}CH$—	—C_2H_5	130 (1)	1,5658	1,1067	55,4	[58]
$C_6H_5CH{=}CH$—	—C_6H_5	83*	1,5369			[37]
$C_2H_5OOCCH{=}C(C_6H_5)PS(OC_2H_5)_2$		168—169 (1)	1,4710	1,1534	32	[79]
$CH_2{=}CHCH_2PS(OC_4H_9)_2$		120 (3)	1,4828	0,9858	42	[93]
$CH_2{=}CHCHOHPS(OC_2H_5)_2$		120—122 (10)	1,4846	1,1158	46,2	[109]
$CH_3CH{=}CHCHOHPS(OC_2H_5)_2$		130—132 (8)		1,1019	43,7	[109]
C_4H_3O—$CH{=}CHCHOHPS(OC_2H_5)_2$ (фурановое кольцо)		101—102 (10)	1,5280	1,0785	46,1	[109]

* Температура плавления.

Таблица 27

Эфиры α, β-непредельных тиофосфиновых кислот типа $ROCH{=}CHPS(SC_2H_5)_2$

R	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_2H_5—	134 (1)	1,5858	1,1734	65,9	[67]
$CH_3OC_2H_4$—	157 (2)	1,5890	1,1579	75	[69]
$C_2H_5OC_2H_4$—	176 (2)	1,5745	1,1417	83	[69]
i-C_3H_7—	136 (2)	1,5672	1,1198	59,2	[67]
i-C_4H_9—	145 (1)	1,5662	1,1060	60	[67]
C_6H_5—	155 (1)	1,6336	1,3142	47	[67]

Таблица 28

Непредельные эфирохлорангидриды фосфористой, фосфорной, тиофосфорной и амидофосфорных кислот

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	*d*	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CHCH_2OPCl_2$	137		1,2792 (18°)	50	[146]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(=O)Cl$	65—85 (3—4)	1,4504		22	[138]
$CH_2{=}CHCH_2OPSCl_2$	74 (25)				[146]
$CH_2{=}CHCH_2NHPOCl_2$	125—126 (8)				[134]
$(CH_2{=}CHCH_2)_2NPOCl_2$	122—123 (19)		1,2317 (15°)		[134]

Таблица 29

Непредельные эфиры фосфористой кислоты *

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CHOP\langle{O-CH_2 \atop O-CH_2}$ (цикл)	58—59 (15)	1,4577	1,1672	24	[120]
$CH_2{=}CHOP(OCH_3)_2$	55—56 (80)	1,4255	1,0406	46	[121]
$CH_2{=}CHOP(OC_2H_5)_2$	58—59 (28)	1,4258	0,9787	67	[121]
$CH_2{=}CHOP(OC_3H_7)_2$	53—54 (3)	1,4322	0,9518	62	[121]
$CH_2{=}CHOP(OC_4H_9)_2$	85—86 (4)	1,4360	0,9381	70	[121]
$CH_2{=}CHOP\langle{O- \atop O-}C_6H_4$ (цикл, о-фенилен)	71 (2—2,5)	1,5357	1,2306	30	[120]
$CH_2{=}CHOP(OC_6H_5)_2$	143—144 (3)	1,5575	1,1567	80	[121]
$(CH_2{=}CHO)_2POCH_3$	60—61 (60)	1,4390	1,0368	56	[121]
$(CH_2{=}CHO)_2POC_2H_5$	57—58 (30)	1,4380	1,0015	60	[121
$(CH_2{=}CHO)_2POC_3H_7$	56—57 (11)	1,4392	0,9908	62	[121]
$(CH_2{=}CHO)_2POC_4H_9$	63 (7)	1,4412	0,9873	60	[121]
$(CH_2{=}CHO)_2POC_6H_5$	108—109 (10)	1,5151	1,1037	55	[121]
$(CH_2{=}CHO)_3P$	51—52 (30)	1,4485	1,0262	46	[121]
$CH_2{=}CHCH_2OP\langle{O-CH_2 \atop O-CH_2}$ (цикл)	69—70 (11)	1,4635	1,1553	58,6	[91]
$CH_2{=}CHCH_2OP\langle{O-CH_2 \atop O-CH_2}\rangle CH_2$	82—82,5 (12)	1,4625	1,1214	52,7	[91]
$CH_2{=}CHCH_2OP\langle{O-CH_2 \atop O-CH(CH_3)}\rangle CH_2$	82—83 (10)	1,4580	1,0777	62,5	[91]
$CH_2{=}CHCH_2OP\langle{O- \atop O-}(CH_2)_4$ (цикл)	Взрывается при перегонке (даже при 1 *мм*)				[91]
$CH_2{=}CHCH_2OP(OCH_2CH_2CN)_2$	165—170 (8,5)	1,4580	1,0989		[117]
$CH_2{=}CHCH_2OP[OC(CH_3)_2CN]_2$	153—156 (10)	1,4450	1,0546	36	[117]

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход %	Литература
$CH_2=CHCH_2OCH_2-CHO$ / CH_2O $>POCH_3$ (цикл)	74—76 (1)	1,4580 (35°)		89	[169]
$(CH_2=CHCH_2O)_2PHO$	97,5—98,5 (8)	1,4430	1,0793	65,7	[122]
$(CH_2=CHCH_2O)_2POCH_2CH_2CN$	140—145 (8,5)	1,4636	1,0691		[117]
$(CH_2=CHCH_2O)_2POC(CH_3)_2CN$	111—116 (9)	1,4425	1,0230	72	[117]
$(CHJ=CJCH_2O)_2PHO$	Т. пл. 48—49°				[125]
$(CH_2=CHCH_2O)_3P$	85,5—86,5 (9)	1,4595	0,9974**	71,6	[111]
$[CH_2=CHCH(CH_3)O]_3P$	91—93 (9)	1,4531	0,9557	49	[114]
$[CH_2=CHCH(C_2H_5)O]_3P$	102—103 (3); 123—124 (10)	1,4521	0,9467	84	[114]
$[CH_2=CHCH(C_3H_7)O]_3P$	137—139 (13)	1,4519	0,9365		[114]
$[CH_2=CHCH(C_4H_9)O]_3P$	155—157 (15)	1,4521	0,9230	63	[114]
$[CH_2=CHCH(C_6H_5)O]_3P$	Разлагается и полимеризуется при перегонке в вакууме				[114]
$(CH_3CH=CHCH_2O)_3P$	98—99 (1)	1,4680	0,9757		[252]
$[CH_2=CHCH_2CH(CH_3)O]_3P$	132—133 (12)	1,4538	0,9323		[115]
$[CH_2=CHCH_2CH(C_6H_5)O]_3P$	Разлагается и взрывается при перегонке в вакууме				[115]
$CH\equiv CCH_2OP<$ $O-CHCH_3$ / $O-CH_2$ (цикл)	22 (55)	1,4962	1,2498		[119]
$[\equiv CCH_2OP<$ $O-CHCH_3$ / $O-CH_2$ (цикл)$]_2$	25 (12)	1,4957	1,2675		[119]
$(CH\equiv CCH_2O)_2PHO$ (строение предположительное)	105 (5)				[126]
$(CH\equiv CCH_2O)_3P$	25 (23)	1,4935	1,1445		[119]
$[CH\equiv CC(CH_3)_2O]_3P$	Масло			52	[253]

* В том числе смешанные и кислые эфиры.

** d_0^{18}.

Эфиры типов $XCH{=}CHOPO(OR)_2$, где X=H, Cl; $CX_2{=}CHOPO(OR)_2$, где X=Cl, Br; $CCl_2{=}CXOP(O)Y_2$, где X=H, RO, Y=RO, $N(R)_2$ или RO и $N(R)_2$; $CCl_2{=}CHOP(O)(X)N(R')-PO(OR)_2$, где X=RO, $N(R)_2$; $CCl_2{=}CHOPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CHOPO(OC_2H_5)_2$	79 (6)	1,4100 (35°)	1,0724 (35°)	67	[169]
$ClCH{=}CHOPO(OC_2H_5)_2$	121—122 (13) 80 (0,2)	1,4345 (25°)	1,204 (25°)** 1,159	13 60	[174] [160]
$ClCH{=}CHOPO(OCH_2CH_2Cl)_2$	152—157 (1)			70	[169]
$ClCH{=}CHOPO(OC_3H_7)_2$	94—100 (0,1)	1,4364 (25°)		56	[169]
$ClCH{=}CHOPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	89—91 (0,3) 74—87 (0,1)	1,4307	1,111	45 37	[160] [169]
$ClCH{=}CHOPO[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$	156—173 (0,1)	1,4492 (25°)		82	[169]
$CCl_2{=}CHOP(O)\langle O-CH_2-CH_2-O \rangle$ (цикл)	110—117 (0,5)			24	[169]
$CCl_2{=}CHOPO(OCH_3)_2$	100—104 (25) 74—87 (2) 120 (14)	 1,4524	1,4243 1,413	60 53 57	[159] [169] [174]
$CCl_2{=}CHOP(O)\langle O-CHCH_3-CH_2-O \rangle$ (цикл)	118—123 (2)			54	[169]
$CCl_2{=}CHOP(O)\langle O-CHCH_2OC_2H_5-CH_2-O \rangle$ (цикл)				99	[169]
$CCl_2{=}CHOP(O)(OCH_3)(OC_2H_5)$	80—96 (1)			67	[169]
$CCl_2{=}CHOP(O)\langle OCH_2-C(CH_3)_2-CH_2O \rangle$ (цикл)	132—140 (1)			97	[169]
$CCl_2{=}CHOPO(OC_2H_5)_2$	113—115 (2) 69—71 (0,5) 131—132 (14)	 1,4498 1,4479	1,299 1,295	85—90 98 51	[159] [171] [174]

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CCl_2{=}CHOPO(OCH_2CH_2Cl)_2$	93—112 (0,1)	1,4820 (35°)		68	[169]
$CCl_2{=}CHOPO[(OC_2H_4)_2OCH_3]_2$				75	[169]
$CCl_2{=}CHOP(O)(OC_2H_5)OCH(CH_3)_2$	162—164 (1)	1,4580	1,2716	51,7	[254]
$CCl_2{=}CHOP(O)[OCH(C_2H_5)CH_2CH(CH_3)O]$ (цикл)				81	[169]
$CCl_2{=}CHOPO(OC_3H_7)_2$	107 (0,3) 118—120 (0,7)	1,4450	1,215** 1,216	36 70	[174] [159]
$CCl_2{=}CHOPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	96,5 (2) 99—105 (0,7) 106—108 (0,8)	1,4372 (35°) 1,4423	1,1924 (35°) 1,201** 1,210	62 26 72	[169] [174] [159]
$CCl_2{=}CHOPO(OC_4H_9)_2$	107—121 (0,5) 125—128 (0,35)	1,4487	1,166**	80 53	[169] [174]
$CCl_2{=}CHOPO[OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9]_2$				100	[169]
$CCl_2{=}CHOP(O)(OC_2H_5)OC_6H_5$	116—130 (0,5)			84	[169]
$CCl_2{=}CHOPO[OC_6H_4C(CH_3)_3\text{-}4]_2$				89	[169]
$CCl_2{=}CHOP(O)(OC_2H_5)N(CH_3)_2$	90—91,5 (3)	1,4580	1,2801	42,7	[254]
$CCl_2{=}CHOP(O)(OC_3H_7)N(CH_3)_2$	103—104 (2)	1,4580	1,2333	56,3	[254]
$CCl_2{=}CHOP(O)(OCH_2CH_2Cl)N(C_2H_5)_2$	113—123 (0,2)			73	[169]
$CCl_2{=}CHOPO[N(CH_3)_2]_2$	89,5—90 (1)	1,4785	1,2607	60,7	[254]
$CCl_2{=}CHOPO[N(C_2H_5)_2]_2$	115—125 (1)			74	[169]
$CCl_2{=}C(OC_2H_5)OPO(OC_2H_5)_2$	103 (0,5)	1,4284		40	[171]

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CBr_2{=}CHOPO(OC_2H_5)_2$	139—140 (1,5)		1,661	70	[159]
$CBr_2{=}CHOPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	139—142 (2)		1,482	45	[159]
$CBr_2{=}CHOPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	159—160 (1,5)		1,465	30	[159]
$(CCl_2{=}CHO)(C_2H_5O)P(O)N(C_2H_5){-}PO(OC_2H_5)_2$	164—165 (1)	1,4610	1,2792	70,4	[254]
$(CCl_2{=}CHO)(C_3H_7O)P(O)N(C_2H_5){-}PO(OC_3H_7)_2$	160—162,5 (1)	1,4580	1,1951	36,4	[254]
$(CCl_2{=}CHO)((CH_3)_2N)P(O)N(CH_3){-}PO(OC_2H_5)_2$	148—149 (1)	1,4700	1,2947	40	[254]
$(CCl_2{=}CHO)((CH_3)_2N)P(O)N(C_2H_5){-}PO(OC_2H_5)_2$	145—145,5 (1)	1,4715	1,2711	51,2	[254]
$(CCl_2{=}CHO)((C_2H_5)_2N)P(O)N(C_2H_5){-}PO(OC_2H_5)_2$	154—155 (1,5)	1,469	1,2263	25	[254]
$[CCl_2{=}CHOP(O)(OCH_2{-})(OCH_2{-})]_2$	130—132***			68	[169]
$CCl_2{=}CHOPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	105 (0,5)	1,460		72	[173]

* Эфиры, имеющие скелет $>C{=}C(OPO(OR)_2){-}PO(OR)_2$ и $-C(OPO(OR)_2){=}CHPO(OR)_2$, помещены в табл. 18, а эфиры, имеющие скелет $>C{=}C(CH_2PO(OR)_2)(OPO(OR)_2)$, помещены в табл. 19.

** Вещество было получено по Перкову.

*** Температура плавления.

Таблица 31

Эфиры типов $CH_2=C(R)OPO(OR')_2$, где $R=CH_3$, CH_2Cl, CH_2Br, C_6H_5; $CHX=C(CH_3)OPO(OR)_2$ и $CH_2XCH=CHOPO(OR)_2$, где $X=Cl$, Br; $CH_3CX=C(CH_3)OPO(OR)_2$, где $X=H$, Br, RO; $\begin{matrix}C(CH_3)-O\\ \|\\ C(CH_3)-O\end{matrix}\!>P(OR)_3$

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2=C(CH_3)OPO(OCH_3)_2$	84—85 (9)	1,4175	1,1449		[163]
$CH_2=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	96 (12)	1,4190	1,0708	94	[164]
$CH_2=C(CH_3)OPO(OC_4H_9)_2$	125—126 (5)	1,4268	1,0049		[163]
$CH_2=C(CH_3)OPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	122—123 (9)	1,4245	0,9955		[163]
$CH_2=C(CH_2Cl)OPO(OC_2H_5)_2$	133,5—134,5 (11) 76—89 (1)	1,4435	1,1934	44,8 82	[166] [169]
$ClCH=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	116,5—117 (10)	1,4370	1,1833	82	[166]
$ClCH=C(CH_3)OPO(OC_4H_9)_2$	154—155 (11)	1,4400	1,0892	76	[166]
$ClCH_2CH=CHOPO(OC_2H_6)_2$	115—118 (0,8)			41	[160]
$ClCH_2CH=CHOPO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	124 (0,4)			39	[160]
$ClCH_2CH=CHOPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	136—137 (0,4)			52	[160]
$CH_2=C(CH_2Br)OPO(OC_2H_5)_2$	142,5—143 (11)	1,4622	1,3928	40,2	[166]
$BrCH=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	126—127 (10)	1,4540	1,3643	36,7	[166]
$CH_3CH=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	110—111,5 (10)	1,4272	1,0578	70	[255]
$CH_3CBr=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	147—148 (10)	1,4655	1,3481	38	[255]
$C_2H_5OC(CH_3)=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	127—130 (10)	1,4250	1,1061	23,3	[256]
$C_3H_7OC(CH_3)=C(CH_3)OPO(OC_3H_7)_2$	140—142 (10)	1,4230	1,0752	46,7	[256]
$C_4H_9OC(CH_3)=C(CH_3)OPO(OC_4H_9)_2$	148—150 (10)	1,4240	1,0192	42,6	[256]
$CH_2=C(C_6H_5)OPO(OC_2H_5)_2$	171 (11)	1,5009	1,1422		[164]
$CHCl=C(C_6H_5)OPO(OC_2H_5)_2$	139—140 (0,5)	1,5170	1,2353	92,4	[255]
$CCl_2=C(C_6H_5)OPO(OC_2H_5)_2$	105—110 (10^{-3})	1,5195		91	[171]
$\begin{matrix}CH_3-C-O\\ \|\\ CH_3-C-O\end{matrix}\!>P(OC_2H_5)_3$	104—105 (10)	1,4290	1,0825	47,2	[256]
$\begin{matrix}CH_3-C-O\\ \|\\ CH_3-C-O\end{matrix}\!>P(OC_3H_7)_3$	127—130 (10)	1,4305	1,0256	37,1	[256]

Таблица 32

Эфиры типов $ROOCCX=C(CH_3)OPO(OR')_2$, $CH_3COCX=C(CH_3)OPO(OR)_2$, где X=H, Cl и др.; $CCl_2=CHCH=CHOPO(OC_2H_5)_2$; $(CH_2=CHO)_3PO$

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_3OCCCH=C(CH_3)OPO(OCH_3)_2$	106—107,5 (1)	1,4494	1,25		[160]
$C_2H_5OOCCH=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	155—156 (10)	1,4451	1,1349	91	[167]
$C_2H_5OOCCH=C(CH_3)OPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	175 (10)	1,4445	1,0569	71	[167]
$C_2H_5OOCCCl=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	136 (1)	1,4572	1,1203	97	[167]
$C_2H_5OOC(CCl)=C(CH_3)OPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	154 (1)	1,4547	1,1289	90	[167]
$C_2H_5OOCC(C_2H_5)=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	133—134 (1,4)	1,4470	1,1217	75	[257]
$CH_3CHCl-CCl=CHOPO(OC_2H_5)_2$	140—142 (2)	1,219		45	[160]
$CH_3COCH=C(CH_3)OPO(OCH_3)_2$	103—104 (2)	1,4572	1,2040		[258]
$CH_3COCH=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	119—120 (2)	1,4489	1,1237	66	[167]
$CH_3COCH=C(CH_3)OPO(OC_4H_9)_2$	125—127 (1)	1,4510	1,0503		[258]
$CH_3COCH=C(CH_3)OPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	137—138 (2,5)	1,4468	1,0425	80	[167]
$CH_3COCCl=C(CH_3)OPO(OCH_3)_2$	115 (2)	1,4710	1,3085		[258]
$CH_3COCCl=C(CH_3)OPO(OC_2H_5)_2$	135 (3)	1,4626	1,2292	63	[167]
$CH_3COCCl=C(CH_3)OPO(OC_4H_9)_2$	138—139 (2)	1,4615	2,1202*		[258]
$CH_3COCCl=C(CH_3)OPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	150—151 (4)	1,4575	1,1240	80	[167]
$CH_3COCH=C(C_6H_5)OPO(OCH_3)_2$	138—139 (1)	1,5262	1,2278		[258]
$CH_3COCH=C(C_6H_5)OPO(OC_2H_5)_2$	170—172 (2)	1,5135	1,1611		[258]
$CH_3COCCl=C(C_6H_5)OPO(OCH_3)_2$	156—157 (2,5)	1,5223	1,2969		[258]
(цикл)$-OPO(OC_2H_5)_2$	143 (11)	1,4523	1,1032	88	[164]
(цикл, =O)$-OPO(OC_2H_5)_2$	126 (3)	1,4576	1,1252	88,4	[255]
$(CH_3)_2C$=(цикл, =O)$-OPO(OC_2H_5)_2$ (не вполне чистое вещество)	166—168 (10)	1,4781			[258]
$(CH_3)_2C$=(цикл, =O, —Cl)$-OPO(OC_2H_5)_2$	160—161 (2,5)	1,4818			[258]
(цикл, —Br)$-OPO(OC_2H_5)_2$, $C_{14}H_{24}O_4BrP$				81	[169]
$C_6H_5CHClCH=CHPO(OC_2H_5)_2$				100	[169]
$C_6H_5COCH=C(C_6H_5)OPO(OC_2H_5)_2$	208 (3)	1,5490			[258]
$CCl_2=CHCH=C(C_6H_5)OPO(OC_2H_5)_2$				100	[169]
$(CH_2=CHO)_3PO$	84—85 (10)	1,4314	1,1240	10	[120]

* В оригинале [258], видимо, опечатка. Более вероятной является цифра 1,1202.

Таблица 33

β,γ-Непредельные эфиры фосфорной кислоты*

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{25}	d_{25}^{25}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CHCH_2OPO(OC_2H_5)_2$	63 (0,5)	1,4216	1,073	72,5	[186]
$CH_2{=}C(CH_3)CH_2OPO(OC_6H_5)_2$		1,5242 (неперегнанного)	1,162		[132]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)OCH_3$	60 (0,5)			30	[173]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)OC_2H_5$	72 (1—2) 66 (0,5)	1,4350		34 62	[138] [173]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)OC_6H_5$	102 (0,5)	1,4957	1,142	64	[186]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)OC_6H_3Cl_2$-2,5	154 (2,8)	1,4805 (11°)		52	[259]
$[CH_2{=}C(CH_3)CH_2O]_2P(O)OC_2H_5$	120—135 (6)	1,4390	1,040	45	[132]
$[CH_2{=}C(CH_3)CH_2O]_2P(O)O{-}C_6H_4{-}C_6H_5$		1,5331 (неперегнанного)	1,1149		[132]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_3PO$	80 (0,5) 93—94 (1)	1,4500	1,0815	83	[129] [139]
$(CH_2{=}CClCH_2O)_3PO$	131—133 (1)	1,4866 (20°)		71,8 (неперегнанного)	[130]
$(CHCl{=}CHCH_2O)_3PO$	160—170**		1,350 (23°)		[260]
$[CH_2{=}C(CH_3)CH_2O]_3PO$	135,5—140(5)	1,4470 (26°)	0,988 (26°)	51,5	[132]
$(CH_3CCl{=}CHCH_2O)_3PO$	Разлагается		1,20 (20°)		[260]
$(CH{\equiv}CCH_2O)_2P(O)OC_6H_2Cl_3$-2,4,5		1,5370	1,4058		[261]
$(CH{\equiv}CCH_2O)_2P(O)OCH_2CH_2O{-}C_6H_2Cl_3$-2,4,5		1,5145	1,4144		[261]

* Соединение $CCl_2{=}CHOPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ помещено в табл. 30.

** Давление не указано.

Таблица 34

Эфиры типов R—ArOPO(OAr')$_2$, $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R'}$>ArOPO(OAr')$_2$, (R—ArO)$_2$P(O)OAr', (R—ArO)$_3$PO, (ROOC—ArO)$_3$PO, где R= $CH_2{=}CHCH_2$, $CH_2{=}CClCH_2$, $CH_2{=}C(CH_3)CH_2$

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
C_6H_4(—$CH_2CH{=}CH_2$)(—$OPO(OC_6H_5)_2$)	250—260 (6,5)	1,5640		[132]
C_6H_4(—$CH_2CH{=}CH_2$)(—$OPO[OC_6H_4C(CH_3)\text{-}4]_2$)	291—297 (8)	1,5421	1,100	[132]
C_6H_4(—$CH_2CCl{=}CH_2$)(—$OPO(OC_6H_4CH_3\text{-}2)_2$)	258—267 (7)	1,5720	1,226	[132]
C_6H_3(—$CH_2CH{=}CH_2$)(—$OPO(OC_6H_5)_2$)(—$CH_2CH{=}CH_2$)	254—258 (5)	1,5637	1,190	[132]
$C_6H_5OPO(O—C_6H_4—CH_2CH{=}CH_2)_2$	254—262 (6)	1,5669	1,177	[132]
2-$C_6H_5C_6H_4OPO(O—C_6H_4—CH_2CH{=}CH_2)_2$	293—296 (6)	1,5872	1,188	[132]
$C_6H_5OPO(O—C_6H_4—CH_2C(CH_3){=}CH_2)_2$	267—269 (7,5)	1,5647	1,152	[132]
$(CH_2{=}CHCH_2—C_6H_3(CH_3)—O—)_3PO$	Неперегоняющееся масло			[262]
$(CH_2{=}CHCH_2OOC—C_6H_3(OCH_3)—O—)_3PO$	Т. пл. 63—63,7°			[259]

Таблица 35

Кислые непредельные эфиры фосфорной кислоты

Формула	Т. пл., °С	Литература
$C_2H_5OOCCH{=}C(CH_3)OPO(OH)_2$	Неперегоняющиеся сиропы	[155]
$CH_2{=}CHCH_2OPO(OH)_2$	Неперегоняющиеся сиропы	[149]
$(CH_2{=}CHCH_2O)(ClCH_2CH_2O)P(O)OH$	Неперегоняющиеся сиропы	[154]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)OH$	Неперегоняющиеся сиропы	[150]
$CH_3CH{=}CH{-}C_6H_3(OCH_3){-}OPO(OH)_2$	133	[153]
$CH_2{=}CHCH_2{-}C_6H_3(OCH_3){-}OPO(OH)_2$	105	[153]

Таблица 36

β, γ-Непредельные эфиры амидофосфорных кислот

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CHCH_2NHPO(OC_2H_5)_2$	118—120 (3,5)				[134]
$CH_2{=}C(CH_3)CH_2NHPO(OC_2H_5)_2$	96 (0,5)	1,4412	1,124	81,3	[186]
$(CH_2{=}CHCH_2)_2NPO(OC_2H_5)_2$	77—81 (1)	1,4430	1,013	72,0	[186]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)NH_2$	130 (2); 12—14*				[135]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)NHCH_2OH$	Масло				[135]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)N(CH_3)_2$	75 (0,5)	1,4465 (25°)	1,0561 (25°)	71,4	[186]
	113—114 (11)		1,0570 (19,5°)		[134]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)N(C_2H_5)_2$	129—130 (13)		1,0225 (22°)		[134]
	105—110 (2)				[135]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)NHCH_2CH{=}CH_2$	115—120 (2); 35—36*				[135]
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)N(CH_2CH{=}CH_2)_2$	104,5—106,5 (2)				[134]
$(CH{\equiv}CCH_2O)_2P(O)NH_2$	155—160 (2); 35*				[135]

* Температура плавления.

Таблица 37

α, β- и β, γ-Непредельные эфиры тио- и амидотиофосфорных кислот

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2=CHOPS(OC_2H_5)_2$	82 (7,5)	1,4562	1,0904	79	[121]
$CH_2=CHOPS(OC_3H_7)_2$	97 (6)	1,4581	1,0505	64	[121]
$CH_2=CHOPS(OC_4H_9)_2$	126—127 (8)	1,4575	1,0195	67	[121]
$CH_2=CHOPS(OC_6H_5)_2$	163—164 (2)	1,5655	1,2164	50	[121]
$C_2H_5OOC-CH=C(CH_3)OPS(OC_2H_5)_2$	154 (5)				[263]
$(CH_2=CHO)_2P(S)OC_2H_5$	72—73 (7)	1,4634	1,1017	62	[121]
$(CH_2=CHO)_2P(S)OC_4H_9$	96 (6)	1,4654	1,0617	65	[121]
$(CH_2=CHO)_2P(S)OC_6H_5$	134—135 (10)	1,5268	1,1719	74	[121]
$CH_2=CHCH_2OP(S)<(O-CH_2)(O-CH_2)>$ (цикл)	130—132 (4)	1,5025	1,2619	40	[91]
$CH_2=CHCH_2OP(S)<(O-CH(CH_3))(O-CH_2)>CH_2$ (цикл)	158—160 (5)	1,5025	1,2111	43	[91]
$CH_2=CHCH_2OP(S)(N(CH_3)_2)(OC_6H_4NO_2\text{-}4)$		1,5388 (35°)	1,16 (31°)		[264]
$CH_3CCl=CHCH_2SPS(OCH_3)_2$	118—121 (2,5)	1,5437	1,2605		[147]
$CH_3CCl=CHCH_2SPS(OC_2H_5)_2$	117—120 (1—1,2)	1,5284	1,1898	78,4*	[147]
$CH_3CCl=CHCH_2SPS(OC_3H_7)_2$	138—141 (1,5)	1,5184	1,1417	91,1*	[147]
$CH_3CCl=CHCH_2SPS(OC_3H_7\text{-}i)_2$	141—142 (2)	1,5132	1,1308	95,1*	[147]
$CH_3CCl=CHCH_2SPS(OC_4H_9)_2$	Неперегнанный	1,5129	1,1068	83,2*	[147]
$(CH_2=CHCH_2O)_3PS$	125—127 (11)	1,4815	1,0827	80,6	[111]
$CH\equiv CCH_2OP(S)(OC_2H_5)(OC_6H_2Cl_3\text{-}2,4,5)$		1,5585	1,3754		[261]

* Выходы относятся к неперегнанному веществу.

Таблица 38

Сложные (содержащие циклы) непредельные эфиры тиофосфорных кислот

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$(C_2H_5O)_2P(S)O$— (кольцо: O, CO)	170 (8); 46*				[265]
$(CH_3O)_2P(S)O$— (кольцо: O, CO, CH_3)	42*				[265]
$(C_2H_5O)_2P(S)O$— (кольцо: O, CO, CH_3)	Жидкость				[265]
$(CH_3O)_2P(S)O$— (кольцо: O, CO, CH_3)	77*		1,31		[265]
CH_3O, C_2H_5O >P(S)O— (кольцо: O, CO, CH_3)	Жидкость				[265]
$(C_2H_5O)_2P(S)O$— (кольцо: O, CO, CH_3)	210 (1); 38*	1,5685 (37°)	1,260 38°		[265]
CCl, ClC=ClC, CCl_2, CCl —$CH_2SPS(OC_2H_5)_2$		1,5660	1,4859	56	[266]
[CCl, ClC=ClC, CCl_2, CHO—, CH_2, CCl]$_2$ PSSH		1,6965		96	[267]

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
[CCl; Cl—C; Cl—C; CCl_2; $CHCH_2O$—; CH_2; CCl]$_2$ PSSH		1,5965		98	[267]
[CCl; Cl—C; Cl—C; CCl_2; CHO—; CH_2; CCl]$_2$ PSS—CHCOOH, CH_2—COOH	143*			93	[267]
[CCl; Cl—C; Cl—C; CCl_2; $CHCH_2O$—; CH_2; CCl]$_2$ PSS—CHCOOH, CH_2—COOH		1,5539		78	[267]
[CCl; Cl—C; Cl—C; CCl_2; CHO—; CH_2; CCl]$_3$ PS		1,5378		84	[267]
[CCl; Cl—C; Cl—C; CCl_2; $CHCH_2O$—; CH_2; CCl]$_3$ PS		1,5240		97	[267
[CCl; H—C; CH_2; Cl—C; Cl—C; CCl_2; $CHOCH_2O$—; CH_2; CCl; C—H; CH_2]$_2$ PSSH		1,5761		96	[267]
CCl; H—C; CH_2; Cl—C; Cl—C; CCl_2; C<(CH_2O, CH_2O)>PSSH; CH_2; CCl; C—H; CH_2	206—207*			84	[267]

* Температура плавления.

Таблица 39

Непредельные эфиры амидотиофосфорных кислот типа $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>NPS(OC_6H_4CH_2CH{=}CH_2\text{-}2)_2$ [268]

$RPS\left(O-C_6H_4-CH_2-CH{=}CH_2\right)_2$	n_D^{35}	d
R		
CH_3NH-	1,5302	1,09 (26°)
$i\text{-}C_3H_7NH-$	1,5170	0,97 (19°)
$(CH_3)_2N-$	1,5428	1,06 (25°)
$(C_2H_5)_2N-$	1,5233	1,04 (25°)

Таблица 40

Эфиры фосфинистых кислот и β, γ-непредельных спиртов

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{12}	d^{12}	Выход, %	Литература
$C_8H_{17}P(H)(=O)OCH_2CH{=}CH_2$	134 (1)	1,4536 (20°)			[183]
$C_6H_5P(H)(=O)OCH_2CH{=}CH_2$	121—123 (1,5)				[183]
$(C_6H_5)_2POCH_2CH{=}CH_2$	Изомеризуется в $(C_6H_5)_2P(O)CH_2CH{=}CH_2$				[178]
$(C_6H_5)_2PSCH_2CH{=}CH_2$	Изомеризуется в $(C_6H_5)_2P(S)CH_2CH{=}CH_2$				[178]
$C_2H_5P(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	65—67 (11)	1,4553	0,9396		[269]
$C_4H_9P(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	99—100 (11)	1,4550	0,9340	64	[270]
$C_6H_5P(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	116—117 (3)	1,5240 (20°)	1,0443 (20°)		[105]
$4\text{-}ClC_6H_4P(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	126—127 (3)	1,5376 (20°)	1,1490 (20°)		[105]
$C_2H_5P(OCH_2C{\equiv}CH)_2$	126—127 (6)	1,5015	1,0801		[270]
$C_3H_7P(OCH_2C{\equiv}CH)_2$	136—136,5 (6)	1,5001	1,0598		[270]
$C_4H_9P(OCH_2C{\equiv}CH)_2$	146—147 (6)	1,4949	1,0406		[270]

Таблица 41

Эфиры и эфироамиды алкил- и арилфосфиновых кислот и α, β-непредельных спиртов

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_3P(O)(OCH{=}CH_2)(OCH_2CH_2Cl)$	96—98 (3,5—4)	1,4540	1,2351	34	[120]
$CH_3P(O)(OCH_2{=}CH_2)(OC_4H_9)$	63—65 (2,5—3)	1,4278	1,0208	23	[120]
$C_6H_5P(O)(OCH{=}CH_2)((OC_2H_4)_2OCH_3)$				100	[169]
$CCl_3P(O)(OCH{=}CH_2)(N(CH_3)_2)$	100—105 (0,5)				[271]
$(CH_3)(C_6H_5)P(O)OCH{=}CH_2$	102—104 (2)	1,5224	1,1166	24	[120]
$(C_4H_9)_2P(O)OCH{=}CHCl$	96 (0,5)	1,4392 (25°)		85	[172]
$C_6H_5P(O)(OCH{=}CHCl)(OC_2H_5)$	118—134 (0,1—0,4)	1,5174 (25°)		79	[169]
$(C_6H_5)_2P(O)CH{=}CHCl$				100	[169]
$C_2H_5P(O)(OCH_3)(OCH{=}CCl_2)$	65—66 (0,5)	1,4680	1,3333		[269]
$C_2H_5P(O)(OC_2H_5)(OCH{=}CCl_2)$	71—72 (1)	1,4637	1,2734		[269]
$C_2H_5P(O)(OC_3H_7)(OCH{=}CCl_2)$	83—86 (0,5)	1,4620	1,2314		[269]
$C_2H_5P(O)(OC_3H_7\text{-}i)(OCH{=}CCl_2)$	73—74 (0,5)	1,4575	1,2260		[269]

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_2H_5P(O)(OC_4H_9)(OCH{=}CCl_2)$	92—93 (0,5)	1,4624	1,2002		[269]
$C_2H_5P(O)(OC_4H_9\text{-}i)(OCH{=}CCl_2)$	89—90 (0,5)	1,4570	1,1899		[269]
$C_2H_5P(O)(OC_5H_{11})(OCH{=}CCl_2)$	100—101 (0,5)	1,4591	1,1672		[269]
$C_2H_5P(O)(OCH_2C_6H_5)(OCH{=}CCl_2)$	132—133 (0,5)	1,5220	1,2805		[269]
$C_2H_5P(O)(N(CH_3)_2)(OCH{=}CCl_2)$	80—82 (2)	1,4714	1,2482		[269]
$C_2H_5P(O)(N(C_2H_5)_2)(OCH{=}CCl_2)$	92—93 (1)	1,4758	1,1974		[269]
$(C_2H_5)_2POCH{=}CCl_2$	81—83 (0,5)	1,4810	1,2465		[269]
$C_6H_5P(O)(OCH{=}CCl_2)(OCH_3)$	125—137 (1)			73	[169]
$C_6H_5P(O)(OCH{=}CCl_2)(OC_2H_5)$	131—144 (2—3)			68	[169]
$C_6H_5P(O)(OC(CH_3){=}CH_2)(OCH_3)$	137—138 (8)	1,5120	1,1421		[165]
$CH_3P(O)(OC(CH_3){=}CHCH_3)(OCH(CH_3)CHOHCH_3)$	58—68 (0,03)	1,4372 (24,8°)	1,080 (26°)	38,7	[272]
$CH_3PO(OCH{=}CH_2)_2$	64—65 (8)	1,4394	1,1097	27	[120]
$ClCH_2PO(OCH{=}CH_2)_2$	66—67 (1)	1,4636	1,2458	32	[120]
$C_2H_5PO(OCH{=}CH_2)_2$	60—61 (5—5,5)	1,4409	1,0707	30	[120]
$C_6H_5PO(OCH{=}CH_2)_2$	110—111(1,5—2) 174 (3)	1,5144 1,5258	1,1589	10 61,5	[120] [156]*
$C_2H_5P(O)(OCH{=}CCl_2)(OCH_2CH{=}CH_2)$	76—78 (0,5)	1,4710	1,2623		[269]

* См. примечание на стр. 34.

Эфиры и амидохлорангидриды алкилфосфиновых кислот и β, γ- и других непредельных спиртов

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	d_{25}^{25}	Выход, %	Литература
$(CH_3)_2P(O)OCH_2CH=CH_2$	97,5—98,5 (14)	1,4456 (22°)		65	[273]
$(C_4H_9)_2P(O)OCH_2CH=CH_2$	95 (1)				[183]
$(C_8H_{17})_2P(O)OCH_2CH=CH_2$	134 (0,5)				[183]
$C_6H_5CH_2P(=O)(OCH_2CH=CH_2)(OCH_2CH_2Cl)$	175—177 (2)	1,5210 (20°)	1,2061 (20°)		[91]
$(CH_3)_2P(O)[OCH_2C(CH_3)=CH_2]$	103—104 (13,5)	1,4507 (20°)		90	[273]
$(CH_3)_2P(O)OCH_2CH=CHCH_3$	108 (11)	1,4543 (21°)		78	[273]
$CH_3PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	101—102 (10—12)	1,4475 (18°)	1,0663 (18°)	86	[180]
$ClCH_2PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	94—98 (1)	1,4674	1,1902		[274]
$CCl_3PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	136—138 (10) 118 (10,5)	1,4552 1,478	1,1719*	90	[182] [173]
$O[CH_2PO(OCH_2CH=CH_2)_2]_2$	107 (1)	1,4761			[275]
$C_2H_5PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	73—78 (0,5)	1,4470	0,9963	65,8	[186]
$C_3H_7PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	91 (1)	1,4472	1,021	63,3	[186]
i-$C_3H_7PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	52 (0,5)	1,4459	1,0166	60,8	[186]
$ClCH_2CHClCH_2PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	137—140 (2)	1,4709 (20°)	1,2810 (20°)	7	[84]
$C_4H_9PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	75—81 (0,5)	1,4478	1,002	74	[186]
i-$C_4H_9PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	65—67 (0,5)	1,4456	1,005	79,2	[186]
цикло-$C_6H_{11}PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	119,5—119,7 (2)	1,4760	1,0548	55,7	[188]
$C_6H_5CH_2PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	173—175 (9)	1,5114	1,0970**		[101]

Формула	Т. кип., °C (мм)	n_D^{25}	d_{25}^{25}	Выход, %	Литература
$(CH_3)_3C-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ $-PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	92 (0,5)	1,4439	0,9641	84	[186]
$(C_6H_5)_3CPO(OCH_2CH=CH_2)_2$	229,5—230***			45	[111]
$3\text{-}NO_2C_6H_4CH-PO(OCH_2CH=CH_2)_2$ (при CH: $3\text{-}CH_3C_6H_4NH$)				53,7	[128]
$C_6H_5NH-CHPO(OCH_2CH=CH_2)_2$ (при CH: $4\text{-}(CH_3)_2NC_6H_4$)				59,5	[128]
$CH_3PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	95,1	1,4491	1,024	69,5	[186]
$C_2H_5PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	93—95 (1)	1,4502	1,006	76,8	[186]
$C_3H_7PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	107—112 (1—2)	1,4512	0,9903	84	[186]
$i\text{-}C_3H_7PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	106—108 (2)	1,4490	0,990	60	[186]
$C_4H_9PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	104—106 (1)	1,4519	0,9789	85,4	[186]
цикло-$C_6H_{11}PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	94—98 (0,5)	1,4738	1,027	73	[186]
$C_6H_5CH_2PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	158—163 (2)	1,5053	1,0630		[186]
$2\text{-}C_8H_{17}PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	125 (0,5)	1,4543	0,947	59,5	[186]
$CH_3PO[OCH(CH_3)CH_2CH=CH_2]_2$	134—135 (17)	1,4462 (20°)	0,9837		[116]
$CCl_3P(O)(Cl)N=CH(CH=CH-)_2N(CH_3)C_6H_5 \cdot HCl$	155,5—157*** (с разложением)			76	[276]
$CCl_3P(O)(Cl)N=CH(CH=CH-)_2N(CH_3)C_6H_4Cl \cdot HCl$	184—185*** (с разложением)			85	[276]
$(CH_3)_2P(O)OCH_2C{\equiv}CH$	89—89,5 (2,5)	1,4608 (22°)		75	[273]
$(CH_3)_2P(O)OCH_2C{\equiv}CCH_3$	81—81,5 (2,5)	1,4334 (22°)		80	[273]

* d_0^0.

** d_0^{20}.

*** Температура плавления.

Таблица 43

Эфиры окси- и кетоалкилфосфиновых и бензоилфосфиновой кислот и β, γ-непредельных спиртов

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$RPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$					
R					
CH_3CHOH-	151 (10)	1,4565	1,1187	63,5	[190]
C_2H_5CHOH-	129—130 (1)	1,4600	1,0961	49,4	[191]
C_3H_7CHOH-	163—164 (10)	1,4552	1,0769	31,6	[190]
$(CH_3)_2COH-$	132 (12)	1,4500	1,0907	38,8	[190]
$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \vert \\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!\!>COH-$	165—167 (7)	1,4740	1,1253	45,7	[190]
$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>COH-$	56,5—57*			67,7	[190]
$CH_3COP(O)<\begin{matrix}OCH_2CH{=}CH_2\\OCH_2CH_2Cl\end{matrix}$ (вещества не вполне чистые)	139—142 (8)	1,4660	1,2530**		[91]
$CH_3COP(O)<\begin{matrix}OCH_2CH{=}CH_2\\OCH_2CH_2Br\end{matrix}$ (вещества не вполне чистые)	125—129,5 (2—2,5)	1,4740	1,4348**		[91]
$C_6H_5COPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (неперегнанный)		1,5335	1,1726**		[101]

* Температура плавления.

** d_0^{20}.

Таблица 44

Эфиры арилфосфиновых кислот и β, γ-непредельных спиртов

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	d_{25}^{25}	Выход, %	Литература
$\begin{matrix}CH_3\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	112—113 (1)	1,5208 (20°)	1,1110 (20°)		[105]
$\begin{matrix}CH_3\\4\text{-}ClC_6H_4\end{matrix}\!>\!P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	129—130 (2)	1,5308 (20°)	1,1960 (20°)		[105]
$\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	124—125 (3)	1,5155 (20°)	1,0854 (20°)		[105]
$\begin{matrix}C_4H_9\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	113 (0,15)				[183]
$C_6H_5PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	128 (1)	1,5128	1,1097	81,6	[184]
$C_6H_5PS(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	126—129 (1)	1,5508	1,115	64,3	[186]
$4\text{-}ClC_6H_4PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	136—139 (2)	1,5208		40	[184]
$4\text{-}CH_3C_6H_4PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	134—136 (1)	1,5120	1,089	55,6	[184]
$C_6H_5PO(NHCH_2CH{=}CH_2)_2$	Т. пл. 88—89°			55,3	[186]
$C_6H_5PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	140—143 (2—3)	1,5057	1,0728	53,5	[184]
$4\text{-}ClC_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	137—140 (1)	1,5162	1,145	53,8	[184]
$4\text{-}CH_3C_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	146—149 (1)	1,5070	1,057	67,2	[184]

Таблица 45

Эфиры фосфонкарбоновых кислот типа $ROOC{-}R'{-}PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$, где R и R′ — предельные радикалы (или R′ отсутствует)

$RPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
R					
C_2H_5OOC—	123—126 (3)	1,4490	1,1204		[248]
	153—154 (12)	1,4469	1,1213	32,3	[123]
CH_3OOCCH_2—	128—129 (3)	1,4578	1,1472		[105]
$C_2H_5OOCCH_2$—	155,5—156,5 (8)	1,4514	1,1198	30	[123]
	118 (0,5)			90	[173]
$i\text{-}C_3H_7OOCCH_2$—	150—151 (5)	1,4545	1,0983		[105]
$C_4H_9OOCCH_2$—	142—143 (1,5)	1,4552	1,0801		[105]
$i\text{-}C_4H_9OOCCH_2$—	130—131 (1)	1,4560	1,0850		[105]
C_4H_9OOCCH— | $C_4H_9OOCCH_2$	185 (0,7)	1,4680	1,0954		[251]
$CH_3OOCCH(CH_3)CH_2$—	143—144 (8)	1,4395	1,0753	67,3	[128]
$C_4H_9OOCCH(CH_3)CH_2$—	176—177 (8)	1,4582	1,0573	65,0	[128]
$C_2H_5OOCCH_2CH(C_6H_5)$—	201—201,5 (8)	1,4960	1,1180	67,3	[128]
$CH_3OOCCH_2CH(COOCH_3)$—	185 (8)	1,4300	1,1120	62,3	[128]

Таблица 46

Эфиры непредельных фосфиновых и фосфонкарбоновых кислот и непредельных спиртов

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_2{=}CHPO(OCH{=}CH_2)_2$	49—50 (1,5—2)	1,4530	1,1020	10	[120]
$RPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$					
R					
$C_2H_5OCH{=}CH-$	112 (1)	1,4698	1,0792	56	[63]
$C_2H_5SCH{=}CH-$	134 (1)	1,5120	1,1119		[42]
$CH_3OC_2H_4OCH{=}CH-$	160 (2)	1,4789	1,1082	80	[68]
$C_2H_5OC_2H_4OCH{=}CH-$	138,5 (2)	1,4702	1,0854	47	[68]
$C_4H_9OC_2H_4OCH{=}CH-$	152 (1)	1,4860	1,0530	71	[68]
$C_3H_7OCH{=}CH-$	123 (1)	1,4675	1,0557		[63]
i-$C_3H_7OCH{=}CH-$	120 (2)	1,4651	1,0448	54	[64]
$C_4H_9OCH{=}CH-$	139,5 (2)	1,4651	1,0442	50	[63]
$C_4H_9SCH{=}CH-$	146 (1)	1,5049	1,0800		[42]
i-$C_4H_9OCH{=}CH-$	130 (1)	1,4643	1,0417		[64]
i-$C_5H_{11}OCH{=}CH-$	137 (1)	1,4645	1,0335		[64]
$C_6H_{13}OCH{=}CH-$	151 (1)	1,4650	1,0178		[63]
$C_6H_5OCH{=}CH-$	153 (2)	1,5220	1,1330		[65]
$(CH_3)_2C{=}CH-$	87—91 (0,5)	1,4670	1,0485	69,0	[186]
$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3){=}CH-$	124—125 (2)	1,4660	0,9795	87,5	[186]
$C_6H_5CH{=}CH-$	159 (2)	1,5445	1,1076	56	[70]
	а*	1,5445	1,0996	70,0	[186]
$C_6H_5CCl{=}CH-$	164—165 (1)	1,5504	1,1920	53	[71]
	169 (1)	1,5514	1,1354	61	[72]
$CH_2{=}CHCH_2(C_6H_5)P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	131—132 (2)	1,5280	1,097***		[105]
$CH_2{=}CHCH_2(4\text{-}ClC_6H_4)P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	148—149 (2)	1,5338	1,1203***		[105]
$RPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$					
R					
$CH_2{=}CHCH_2-$	120—121 (8)	1,4618	1,0046***	80	[111]
$CH_2{=}CHCH[N(C_2H_5)_2]-$	84 (0,5)			48	[277]
$CH_2{=}CHCO-$	Полимеризуется при перегонке				[101]
$CH_2{=}CHCHClCH_2-$	135 (2)	1,4832	1,1476	60	[43]
$CH_2{=}C(CH_3)CHClCH_2-$	143—144 (2)	1,4870	1,1137	52	[44]
$CH_2{=}CHOOCCH_2-$	107—108 (2)	1,4576	1,0512		[105]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2-$	165—166 (9)	1,4711	1,0967***		[105]
$CH_2{=}CHCH{=}CH-$	98—100 (2)	1,4872	1,0541	81	[43]
$CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH-$	124—125 (2)	1,4936	1,0490	86	[44]
$(CH_3)_2C{=}CHPO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	108—115 (2)	1,4668	1,0091	64,3	[186]
$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3){=}CHPO—[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	121—125 (1)	1,4668	0,9638	82,8	[186]
$C_6H_5CH{=}CHPO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	б**	1,5360	1,0692	77,4	[186]

* а—перегонялся из кубика Хикмена; температура бани 130—140° (0,007 *мм*).

** б — перегонялся из кубика Хикмена; температура бани 135—142° (0,003 *мм*); капля за 2—3 сек.

*** d_0^{20}.

Значительно менее исследованы другие непредельные фосфорорганические соединения.

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ФОСФИНЫ, ИХ ОКИСИ И ТИООКИСИ, ТЕТРАХЛОРФОСФИНЫ, СОЛИ ФОСФОНИЯ

Непредельные триалкил-(и алкарил-)фосфины

Непредельные фосфины были получены Джонсом и сотрудн ками [278], а также Майером и сотрудниками [279] действием соответствующих магнийгалоидалкенилов на треххлористый фосфор или арилдихлорфосфины, например:

$$3CH_2 = CH - CH_2MgBr + PCl_3 \rightarrow (CH_2 = CH - CH_2)_3P + 3MgBrCl.$$

Этим способом были приготовлены третичные фосфины общего вида R_3P и R_2PR', где R — винил, аллил и металлил, а R′— арилы. Интересные соединения этого типа, имеющие ацетиленовую связь и одну или две фосфиновые группы, были получены Хартманом и сотрудниками взаимодействием дифенилхлорфосфина с бромацетиленом [280] или димагнийдибромацетиленом [281]:

$$2(C_6H_5)_2PCl + BrMg - C \equiv CMgBr \rightarrow [(C_6H_5)_2P - C\equiv]_2 + 2MgBrCl.$$

Непредельные третичные фосфины обычно представляют собой жидкости, устойчивые без доступа воздуха до 200—250°, перегоняющиеся в вакууме (с легким разложением в случае бис-дифенилфосфинацетилена). Они довольно легко присоединяют кислород, серу, галоидные алкилы, превращаясь, соответственно, в окиси и тиоокиси непредельных фосфинов или в непредельные соли фосфония. Непредельные третичные фосфины образуют комплексы с хинонами, сероуглеродом, дихлоридом ртути.

Свойства непредельных фосфинов приведены в табл. 47.

Таблица 47

Непредельные третичные фосфины

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	d_4^{25}	Выход, %	Литература
$(CH_2{=}CH)_3P$	117;—110*			18	[279]
$(CH_2{=}CH)_2PC_6H_5$	55 (0,5)				[279]
$(CH_2{=}CHCH_2)_2PR$					
R					
$-C_6H_5$	127 (14)	1,5670	0,9693		[278]
$-C_6H_4Br$-4	186 (37)		1,2783		[278]
$-C_6H_4OCH_3$-4	162 (15)	1,5705	1,0189		[278]
$-C_6H_4OC_6H_5$-4	238 (15)	1,6040	1,0847		[278]
$-C_6H_4CH_3$-4	138 (14)	1,5545	0,9651		[278]
$-C_6H_3(CH_3)_2$-2,5	144 (13)	1,5540	0,9584		[278]
$-C_6H_4C_2H_5$-4	145 (10)	1,5545	0,9484		[278]
$-C_6H_4C_3H_7$-*i*-4	153 (11)	1,5435	0,9361		[278]
$[CH_2{=}C(CH_3)CH_2]_2PR$					
R					
$-C_6H_5$	148 (13)	1,5485	0,9484		[278]
$-C_6H_4Br$-4	189 (18)	1,5752	1,2094		[278]
$-C_6H_4OCH_3$-4	192 (20)	1,5513	0,9948		[278]

* Температура плавления.

Формула	Т. кип., °С (мм)	n_D^{25}	d_4^{25}	Выход, %	Литература
R					
$—C_6H_4CH_3$-4	168 (23)	1,5465	0,9426		[278]
$—C_6H_3(CH_3)_2$-2,5	166 (16)	1,5450	0,9402		[278]
$—C_6H_4C_2H_5$-4	178 (20)	1,5435	0,9360		[278]
$—C_6H_4C_3H_7$-*i*-4	182,5 (19)	1,5350	0,9279		[278]
$(CH_2{=}CHCH_2)_3P$	69 (13)				[278]
$[CH_2{=}C(CH_3)CH_2]_3P$	112 (15)				[278]
$(C_6H_5)_2PC{\equiv}CH$	Масло				[280]
$[(C_6H_5)_2PC{\equiv}]_2$	198 ($3\cdot10^{-5}$, с легким разложением); 85,5—86*				[281]

Окиси и тиоокиси непредельных третичных фосфинов

Представители этого класса соединений были синтезированы присоединением кислорода или серы к непредельным третичным фосфинам: $R_3P + {}^1/_2O_2 \rightarrow R_3PO$ [278, 281], взаимодействием магнийгалоидалкенилов с хлорокисью фосфора $3RMgX + POCl_3 \rightarrow R_3PO$ [278], термическим разложением гидроокиси (или эфира) алкениларилфосфония: $R'R_2POH \rightarrow R'R_2PO$ [282] и арбузовской перегруппировкой эфиров диарилфосфинистых кислот [178].

Несколько лет назад был запатентован оригинальный метод получения окисей и тиоокисей третичных циклических непредельных фосфинов путем взаимодействия алкил- или арилдихлорфосфинов с диенами и последующего гидролиза (или обработки сероводородом) продуктов реакции [283, 284], например:

$$RPCl_2 + CH{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightarrow \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \diagup \\ RPCl_2 \end{matrix} \xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad\quad | \\ CH_2 \quad CH_2 \\ \diagdown \diagup \\ RPO \end{matrix}$$

Окиси и тиоокиси непредельных третичных фосфинов являются жидкими или кристаллическими веществами, обычно устойчивыми к химическим реагентам и высоким температурам. Однако при наличии тройной связи в молекуле [например, в случае двуокиси или дисульфида бис-(дифенилфосфин)ацетилена] такие соединения при действии щелочей легко расщепляются по связи фосфор—углерод, выделяя ацетилен [281].

Свойства окисей и тиоокисей непредельных фосфинов приведены в табл. 48.

Окиси и тиоокиси непредельных третичных фосфинов

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	$n_D^{23,5}$	Выход, %	Литература
$[C_6H_5COCH=C(C_6H_5)]P(C_6H_5)_2$ ‖ O	143*		80	[285]
$[4\text{-}ClC_6H_4COCH=C(C_6H_5)]P(C_6H_5)_2$ ‖ O	151*		100	[285]
$CH_2=CHCH_2P(C_6H_5)_2$ ‖ O	200—202 (2); 94—95*			[178]
$CH_2=CHCH_2P(C_6H_4C_6H_5\text{-}4)_2$ ‖ O	192—193*			[282]
$(CH_2=CHCH_2)_3PO$	98 (0,5); 15—17*		26	[173]
$[CH_2=C(CH_3)CH_2]_3PO$	132*			[278]
$CH_3C=CH$ $H_2C\quad CH_2$ C_2H_5PO	116—117 (0,6)	1,5049	59	[283]
Смесь $CH_3C=CH$ / $H_2C\quad CH_2$ / $C_6H_{13}CHClCH_2PO$ и $CH_3C=CH$ / $H_2C\quad CH_2$ / $C_6H_{13}CH=CHPO$	165—167 (0,2)		9—10	[283]
$HC=CH$ $H_2C\quad CH_2$ C_6H_5PO	139—142 (0,2); 153—155 (0,5); 67—75*		61 29	[283]
$ClC=CH$ $H_2C\quad CH_2$ C_6H_5PO	158—164 (0,1)		37	[283]
$BrC=CH$ $H_2C\quad CH_2$ C_6H_5PO	160—164 (0,5)		53	[283]

Таблица 48 (продолжение)

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	$n_D^{23,5}$	Выход, %	Литература
$CH{=}CH$ $CH_3CH \quad CH_2$ C_6H_5PO	160—180 (1)		12,2	[283]
$CH_3C{=}CH$ $H_2C \quad CH_2$ C_6H_5PO	164—183 (1)		91,5	[283]
$CH_3C{=}CH$ $H_2C \quad CH_2$ 2- и 4-BrC_6H_4PO (смесь)	180—183 (0,7)		37	[283]
$CH_3C{=}CH$ $H_2C \quad CH_2$ 4-$CH_3OC_6H_4PO$	210—212 (0,7)	1,5754	22	[283]
$CH_3C{=}CH$ $H_2C \quad CH_2$ 2- и 4-$C_2H_5C_6H_4PO$ (смесь)	165—170 (0,3)	1,5684	60	[283]
$CH_3C{=}CH$ $H_2C \quad CH_2$ 1- и 2-$C_{10}H_7PO$ (смесь)	215—230 (0,5)		54	[283]
$HC{=}CCH_3$ $CH_3CH \quad CH_2$ C_6H_5PO	202—208 (8)		50	[283]
$CH_3C{=}CCH_3$ $H_2C \quad CH_2$ C_6H_5PO	173—175 (0,3)		80	[283]

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	$n_D^{23,5}$	Выход, %	Литература
$(CH_3)_2C{=}CHC_2H_4C{=}CH$ $H_2C \quad CH_2$ C_6H_5PO	192—193 (0,2)	1,5592	38	[283]
$C{=}C$ $(CH_2)_4 \quad (CH_2)_4$ $CH \quad CH$ C_6H_5PO	210—220 (0,5)		25	[283]
$HC{=}CH$ $C_6H_5CH \quad CH_2$ C_6H_5PO	224—226 (0,9); 96—98*		37,6	[283]
$C_6H_5C{=}CH$ $H_2C \quad CH_2$ C_6H_5PO	235—240 (0,2); 125*		82	[283]
$[\equiv CP(C_6H_5)_2]_2$ (P=O)	164*		87	[281]
$CH_3C{=}CH$ $H_2C \quad CH_2$ C_6H_5PS	173—175 (1); 69—70*		80	[284]
$CH_2{=}CHCH_2P(C_6H_5)_2$ (P=S)	184—185 (1); 49—50*			[178]
$[\equiv CP(C_6H_5)_2]_2$ (P=S)	186*		75	[281]

* Температура плавления.

Непредельные тетрахлорфосфины и соли фосфония

Описано очень мало ненасыщенных тетрахлорфосфинов, которые были синтезированы взаимодействием пятихлористого фосфора с непредельными углеводородами [2, 12] (см. схему на стр. 20). Непредельные же соли фосфония широко известны.

Гофман [286] в середине прошлого столетия получил винилтриэтилфосфонийбромид термическим отщеплением бромистого водорода от соответствующего β-бромэтильного соединения:

$$BrCH_2CH_2P(C_2H_5)_3\,Br \xrightarrow{200^\circ} CH_2 = CHP\,(C_2H_5)_3Br + HBr.$$

Однако в дальнейшем такой метод не применялся; многочисленные алкарилфосфонийгалогениды общей формулы

$$\begin{matrix} R' \\ R'' \\ R''' \\ R^{IV} \end{matrix} \Big\rangle P - X,$$

где имеется хотя бы один непредельный радикал, синтезировались различными авторами присоединением галоидных алкилов к третичным фосфинам [278, 281, 282, 286—290].

Непредельные соли фосфония являются твердыми кристаллическими веществами, разлагающимися при повышенных температурах на третичные фосфины и галоидные алкилы. Непредельные соли фосфония легко образуют комплексные соединения с солями тяжелых металлов (например, с иодидами ртути и кадмия) и органическими кислотами.

Свойства непредельных тетрахлорфосфинов и непредельных солей фосфония приведены в табл. 49.

Таблица 49

Непредельные алкил- и арилтетрахлорфосфины и соли фосфония

Формула	Т. пл., °C	Литература
$(CH_3)_2C{=}CHCHClCH_2PCl_4$	109—109,5	[2]
(инден-3-ил)$-PCl_4$	Желтое твердое вещество	[12]
$CH_2{=}CHP(C_2H_5)_3Br$	Кристаллы	[286]
$CH_3C(OC_2H_5){=}CHP(C_6H_5)_3J$	163—165	[291]
$C_6H_5C(OC_2H_5){=}CHP(C_6H_5)_3J$	176—178	[291]
$(CH_2{=}CH)_3P(CH_3)J$	198—200*	[279]
$(CH_2{=}CH)_3P(C_2H_5)J$	327—328*	[279]
$(CH_2{=}CH)_4PBr$	105—140*	[279]
$CH_2{=}CHCH_2P(C_2H_5)_3J$	Иглы	[286]
$CH_2{=}CHCH_2P(CH_2CH_2CN)_3Cl$	135—136	[292]

Таблица 49 (окончание)

Формула	Т. пл., °С	Литература
$CH_2=CHCH_2P\begin{bmatrix}C_2H_5\\C_4H_9\\CH_2C_6H_5\end{bmatrix}Br$	87—89	[290]
$CH_2=CHCH_2P\begin{bmatrix}C_3H_7\\C_4H_9\\CH_2C_6H_5\end{bmatrix}Br$	Сироп	[290]
$CH_2=CHCH_2P\begin{bmatrix}(CH_3)_2\\C_6H_5\end{bmatrix}Br$	113—114	[288]
$CH_2=CHCH_2P\begin{bmatrix}(C_2H_5)_2\\C_6H_5\end{bmatrix}Br$	152—153	[288]
$CH_2=CHCH_2P\begin{bmatrix}CH_3\\(C_6H_5)_2\end{bmatrix}Br$	161	[288]
$CH_2=CHCH_2P\begin{bmatrix}CH_3\\C_6H_5\\C_6H_4CH_3\text{-}4\end{bmatrix}J$	175—177	[287]
$CH_2=CHCH_2P(C_6H_4C_6H_5\text{-}4)_3Br$	195—196	[282]
$\left[CH_2=C(CH_3)CH_2\right]_2P\begin{bmatrix}CH_3\\C_6H_5\end{bmatrix}J$	188	[278]
$\left[CH_2=C(CH_3)CH_2\right]_2P\begin{bmatrix}CH_3\\C_6H_4Br\text{-}4\end{bmatrix}J$	174	[278]
$\left[CH_2=C(CH_3)CH_2\right]_2P\begin{bmatrix}CH_3\\C_6H_4OCH_3\text{-}4\end{bmatrix}J$	134,5	[278]
$\left[CH_2=C(CH_3)CH_2\right]_2P\begin{bmatrix}CH_3\\C_6H_4CH_3\text{-}4\end{bmatrix}J$	94	[278]
$\left[CH_2=C(CH_3)CH_2\right]_2P\begin{bmatrix}CH_3\\C_6H_3(CH_3)_2\text{-}2,5\end{bmatrix}J$	161	[278]
$\left[CH_2=C(CH_3)CH_2\right]_2P\begin{bmatrix}CH_3\\C_6H_4C_2H_5\text{-}4\end{bmatrix}J$	153	[278]
$(CH_2=CHCH_2)_3P(CH_3)J$	Плавится с разложением	[278]
$[CH_2=C(CH_3)CH_2]_3P(CH_3)J$	151	[278]
$\left[(C_6H_5)_2PC{\equiv}CP(C_6H_5)_2 \text{ (} CH_3 \text{ at P)}\right]J$**	156	[281]
$\left[(C_6H_5)_2PC{\equiv}CP(C_6H_5)_2 \text{ (} C_2H_5 \text{ at P)}\right]J$***	128	[281]

* Температура разложения.
** Выход 90%.
*** Выход 84%.

ГЛАВА II

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. ДИОКСИСОЕДИНЕНИЯ

Кроме многочисленных ненасыщенных фосфорорганических веществ, рассмотренных выше, большое значение для приготовления фосфорорганических полимеров имеют некоторые классы предельных фосфорорганических соединений, обладающих двумя или более функциональными группами (хлорангидридными, амидными и т. д.), а также алифатические и ароматические диолы. Наличие функциональных групп в этих соединениях обусловливает возможность их использования (преимущественно при помощи реакции поликонденсации) для создания высокомолекулярных соединений, содержащих фосфор в главной цепи.

ДИХЛОРАНГИДРИДЫ НЕКОТОРЫХ ПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ ФОСФОРА

Эти дихлорангидриды являются исходными веществами при приготовлении гетероцепных высокомолекулярных соединений. Дихлорангидриды замещенных фосфорных, фосфиновых и фосфинистых кислот имеют следующие общие формулы: $RPOCl_2$ и $R'PCl_2$, где R — алкилы, арилы, алкокси- и ароксигруппы; R′— алкилы и арилы.

Дихлорангидриды алкилфосфорных кислот (алкилдихлорфосфаты) $ROPOCl_2$

Общим методом приготовления дихлорангидридов алкилфосфорных кислот является взаимодействие спиртов с хлорокисью фосфора в соотношениях моль на моль [2]:

$$ROH + POCl_3 \rightarrow ROPOCl_2 + HCl.$$

Реакция обычно проводится при перемешивании, иногда в вакууме или при пропускании через смесь инертного газа для лучшего удаления хлористого водорода. Вакуумной перегонкой получают чистые дихлорангидриды алкилфосфорных кислот. Взаимодействие хлорокиси фосфора с низшими спиртами проходит легко. По мере увеличения молекулярного веса спиртов реакция протекает труднее, выходы постепенно ухудшаются, часто наблюдается разложение при вакуумной перегонке.

Для синтеза дихлорангидрида β-хлорэтилфосфорной кислоты был применен и другой метод: обработка этиленхлорфосфита хлором [293].

Пятичленный цикл при этом размыкался:

$$\begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} P-Cl + Cl_2 \longrightarrow \begin{matrix} CH_2-O \\ | \\ CH_2-O \end{matrix} PCl_3 \longrightarrow ClCH_2CH_2OPOCl_2$$

Дихлорангидриды алкилфосфорных кислот являются бесцветными жидкостями с удельным весом больше единицы, с едким запахом, дымящими на воздухе. С водой энергично реагируют, образуя алкилфосфорные кислоты. По мере увеличения молекулярного веса их активность ослабевает.

Свойства дихлорангидридов алкилфосфорных кислот приведены в табл. 50.

Таблица 50

Дихлорангидриды алкилфосфорных кислот $ROPOCl_2$

R	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
CH_3—	62—64 (15)				[294]
C_2H_5—	56—61 (9—10) 64—65 (10) 63 (19)	1,4347	1,3813 1,353		[295] [296] [297]
$ClCH_2CH_2$—	71,5 (2)	1,4960	1,5527		[293]
C_4H_9—	90 (17); 85 (13)	1,4453 (11°)	1,2711 (11°) 1,2560*		[298] [299]
C_6H_{13}—			1,1868		[299]
$C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$—			1,1320		[299]
C_8H_{17}—			1,1248		[299]
$(CH_3)_2CH(CH_2)_5$—			1,1329		[299]
C_9H_{19}—			1,1067		[299]
$C_{10}H_{21}$—			1,0924		[299]
$C_{12}H_{25}$—			1,0594		[299]
$C_{13}H_{27}$—			1,0613		[299]
$C_{14}H_{29}$—			1,0556		[299]
$C_{18}H_{37}$—			0,9995		[299]

* d_4^{25}.

Дихлорангидриды арилфосфорных кислот (арилдихлорфосфаты) $ArOPOCl_2$

Дихлорангидриды арилфосфорных кислот обычно синтезируются взаимодействием одноатомных фенолов с хлорокисью фосфора [2]. Эта реакция идет значительно труднее, чем образование алкилдихлорфосфатов. Смесь эквимолекулярных количеств соответствующего фенола и хлорокиси фосфора перемешивают при нагревании на масляной бане в течение

нескольких часов обычно в присутствии небольших количеств катализаторов [2, 300, 301] — хлоридов натрия, кальция или магния, железных стружек и др. Для лучшего удаления выделяющегося хлористого водорода через смесь иногда пропускается инертный газ. Вакуумной перегонкой выделяют чистые дихлорангидриды арилфосфорных кислот, бесцветные высококипящие тяжелые жидкости или кристаллические вещества, слегка дымящие на воздухе.

Дихлорангидриды, содержащие в ядре трихлорметильную группу, синтезируются обработкой оксиароматических кислот пятихлористым фосфором:

$$HOOC - Ar - OH + PCl_5 \rightarrow [Cl - CO - Ar - O - POCl_2] \xrightarrow{PCl_5}$$

$$\rightarrow CCl_3 - Ar - OPOCl_2.$$

Дихлорангидрид фенилфосфорной кислоты (фенилдихлорфосфат) $C_6H_5OPOCl_2$ [302]

$$C_6H_5OH + POCl_3 \rightarrow C_6H_5OPOCl_2 + HCl$$

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещали 104,5 *г* (1,1 моля) фенола и 170,6 *г* (1,1 моля) хлорокиси фосфора и кипятили в течение 10 час. Полученную реакционную массу подвергали разгонке под вакуумом. Собирали фракцию с т. кип. 97—103° (2 *мм*). После второй разгонки получали хлорангидрид с т. кип. 103—104° (2 *мм*); выход 136 *г* (57,7% от теорет.); бесцветная жидкость; n_D^{20} 1,5216; d_4^{20} 1,4145.

Свойства дихлорангидридов арилфосфорных кислот приведены в табл. 51.

Таблица 51

Дихлорангидриды арилфосфорных кислот $ArOPOCl_2$

Ar	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_6H_5—	103—104 (2)	1,5216	1,4145	57,7	[302]
	105—108 (8)	1,5320	1,4207	86,7	[302 а]
2-ClC_6H_4—	123—125 (7)	1,5372	1,5232	77	[302 а]
4-ClC_6H_4—	127—130 (7)	1,5380	1,5236	79,5	[303]
2,4-$Cl_2C_6H_3$—	160 (15)	1,554		75	[303]
2,4,6-$Cl_3C_6H_2$—	121 (0,4); 75—76*				[303]
2,4-$Br_2C_6H_3$—	147 (1,5)	1,588 (22)			[303]
2-$CH_3OC_6H_4$—	178—180 (30)				[304]
2-$C_6H_5OC_6H_4$—	195—198 (11)				[305]
2,4-$Cl(C_6H_5O)C_6H_3$—	216—219 (11)				[305]
2-$CH_3C_6H_4$—	127 (15)				[306]
4-$CH_3C_6H_4$—	255				[307]
3,4-$(CH_3)ClC_6H_3$—	95 (0,1)				[308]
2,4,6-$(CH_3)Cl_2C_6H_2$—	168—170 (10); 56—57*		1,62019		[303]
2-$CCl_3C_6H_4$—	178—179 (11)				[309]
3-$CCl_3C_6H_4$—	178 (11)				[309]
2,4-$(CCl_3)ClC_6H_3$—	197 (15); 59—60*				[310]
2,4,6-$(CCl_3)Cl_2C_6H_2$—	102—104*				[311]
2,4,6-$(CCl_3)Br_2C_6H_2$—	129—130*				[312]
2,4,6-$(CCl_6)I_2C_6H_2$—	126*				[313]

Таблица 51 (окончание)

Ar	Т.кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
2,4-$(CCl_3)CH_3C_6H_3$—	199,4—199,8 (13); 80*				[314]
2,5-$[(CH_3)_2CH]CH_3C_6H_3$—	246—249 (300)		1,244		[315]
2,5,6-$[(CH_3)_2CH](CH_3)ClC_6H_2$—	168 (12)				[308]
4-$(CH_3)_3CC_6H_4$—	141—143 (4)	1,5136	1,2472	87,3	[302 а]
2,6-$(CH_3)C_3H_7COC_6H_3$—	167 (0,2)		1,259**		[308]
2,4-$(CH_3)C_4H_9C_6H_3$—	128—133 (0,4)				[308]
4-трет. $C_5H_{11}C_6H_4$—	174 (10)				[316]
2,4-$(CH_3)C_5H_{11}(i)C_6H_3$—	125—133 (0,3)				[308]
2,4-$(CH_3)C_6H_{13}C_6H_3$—	140—145 (0,15)				[308]
2,5,6-$[(CH_3)_2CH](CH_3)C_4H_9C_6H_2$—	138—141 (0,2)				[308]
4-трет. $C_8H_{17}C_6H_4$—	192—195 (10)				[316]
2-$C_6H_5C_6H_4$—	228 (47)				[306]
3-$C_6H_5C_6H_4$—	218—221 (9)				[317]
4-$C_6H_5C_6H_4$—	211—223 (12—13); 83*				[318]
4-$C_6H_5C(CH_3)_2C_6H_4$—	167—170 (2)	1,5670	1,2653	71,5	[302 а]
1-$C_{10}H_7$—	198—200 (20)				[319]
2-$C_{10}H_7$—	204—205 (20); 39*				[319]
2-$CCl_3C_{10}H_6$	115*				[320]

* Температура плавления.

** d_4^{25}.

Дихлорангидриды алкилфосфинистых кислот (алкилдихлорфосфины) $RPCl_2$

Общим способом получения алкилдихлорфосфинов является взаимодействие треххлористого фосфора с металлоорганическими соединениями: диалкилртутью [287, 321] (в запаянных трубках), диалкилкадмием [322]; тетраэтилсвинцом [323], триалкилалюминием [324, 325] (во всех случаях при температуре кипения смеси реагентов). Интересно, что треххлористый фосфор не реагирует с тетраэтилоловом, а трехбромистый и трехиодистый фосфор реагируют, давая соответствующие алкилдигалоидфосфины [326]. Общая схема этой реакции такова:

$$PX_3 + R_nMe \rightarrow RPX_2 + R_{n-1}MeX,$$

где R — алкилы; X — галоиды; Me — металлы.

Некоторые α-хлоралкилдихлорфосфины были синтезированы Якубовичем, Гинсбургом и Макаровым [327, 328] взаимодействием треххлористого фосфора с диазометаном и диазоэтаном при —50, —70° и Харашем с сотрудниками [329] — присоединением треххлористого фосфора к октену. Описано получение некоторых алкилдигалоидфосфинов при обработке соответствующих алкилтетрагалоидфосфинов фосфором [5, 45, 330, 331], галоидированием алифатических фосфинов [332] и восстановлением комплексов (образующихся при взаимодействии хлористых алкилов, треххлористого фосфора и хлористого алюминия [47, 48]) алюминием, натрием или фосфором [333].

Алкилдихлорфосфины представляют собой жидкости, тяжелее воды с резкими неприятными запахами, растворимые во многих органических растворителях. Они весьма энергично взаимодействуют с водой и спиртами. По мере увеличения молекулярного веса их химическая активность ослабевает.

Этилдихлорфосфин $C_2H_5PCl_2$ [323]

$$(C_2H_5)_4Pb + 3PCl_3 \rightarrow 3C_2H_5PCl_2 + \downarrow PbCl_2 + C_2H_5Cl$$

В полулитровую четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и трубкой для подачи газа, помещали 137,4 *г* (1 моль) треххлористого фосфора. Из капельной воронки постепенно добавляли 100 *г* (0,3 моля) тетраэтилсвинца[1] при одновременном пропускании в колбу азота и перемешивании смеси.

Смесь постепенно нагревали до кипения (причем через два часа после начала кипения выпал дихлорид свинца) и кипятили при 110° около 30 час., до прекращения скапывания жидкости из холодильника. Затем из реакционной колбы отгоняли этилдихлорфосфин. Выход 116—126 *г* (89—96% от теорет.). Т. кип. 113—116°.

Метилдихлорфосфин CH_3PCl_2 [333]

$$3CH_3Cl + 3PCl_3 + 3AlCl_3 \rightarrow 3CH_3PCl_4 \cdot AlCl_3 \xrightarrow{2Al+5KCl} 3CH_3PCl_2 + 5AlCl_3 \cdot KCl$$

Приготовляли смесь 2,7 *г* алюминиевой пыли и 23,2 *г* свежепрокаленного хлористого калия (реактив I). В колбу помещали 50 *г* комплексного соединения метилтетрахлорфосфина с хлористым алюминием[2] и 2,59 *г* реактива I. Все вещества хорошо перемешивали. Смесь осторожно нагревали до плавления и к ней постепенно прибавляли остальное количество реактива I, осторожно нагревая реакционную массу. Процесс протекал со значительным выделением тепла. Затем из колбы отгоняли 13,2 *г* (72% от теорет.) полученного метилдихлорфосфина. Т. кип. 81—82°; n_D^{20} 1,4960; d_4^{20} 1,3039.

Свойства дихлорангидридов алкилфосфинистых кислот приведены в табл. 52.

Таблица 52

Дихлорангидриды алкилфосфинистых кислот $RPCl_2$

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	d_4^{27}	Выход, %	Литература
CH_3—	81—82 (760)	1,4960 (20°)	1,3039 (20°)	72	[333]
$ClCH_2$—	80—81 (140)	1,5247 (20°)	1,5289 (20°)	40	[328]
CCl_3—	82—83 (7); Т. пл. 50—52° (с разложением)				[330]
C_2H_5—	112 114—117	1,4930	1,2600 1,2952 (19°)	61,5 89—96*	[325] [321]
CH_3CHCl—	63,5—64,5 (50)	1,5090 (20°)	1,4232 (20°)	35	[328]
C_3H_7—	134,5 140—142	1,4842	1,1664 1,1771 (19°)	44	[322] [321]

[1] Тетраэтилсвинец чрезвычайно токсичен, поэтому работу необходимо вести только при хорошо действующей вентиляции.

[2] Приготовление комплекса не описано, но, видимо, авторы следовали методике Киннера и Перрена [48], согласно которой в данном случае следует смешать 12 *г* хлористого метила, 21,3 *г* треххлористого фосфора и 20,8 *г* хлористого алюминия, смесь взбалтывать в закрытой системе 64 часа, а затем отогнать избыток хлористого метила.

Таблица 52 (окончание)

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	d_4^{27}	Выход, %	Литература
i-C_3H_7—	130 (745)	1,4880 (20°)	1,1922**	43,1	[325]
C_4H_9—	160	1,4838	1,1341	47	[322]
i-C_4H_9—	59—60 (50); 148—149 (740)	1,4818 (20°)	1,1268**	17,6	[325]
	48,5—49 (12)	1,4719	1,1720	26	[334]
C_5H_{11}—	184	1,4815	1,0997	40	[322]
i-C_5H_{11}—	180—183		1,1024 (23°)		[321]
C_6H_{13}—	208	1,4800	1,0653	41	[322]
C_7H_{15}—	228,5	1,4788	1,0636	42	[322]
C_8H_{17}—	247	1,4778	1,0433	33	[322]
$C_3H_6CHClCH_2$—	85—88 (0,5)				[329]

* Выход дан по ссылке [289].

** d_4^{20}.

Дихлорангидриды арилфосфинистых кислот (арилдихлорфосфины) $ArPCl_2$

Арилдихлорфосфины приготовляются следующими путями:

1) Взаимодействием диарилртутных производных с треххлористым фосфором в запаянных трубках при температурах порядка 200° [2, 321]

$$Ar_2Hg + PCl_3 \rightarrow ArPCl_2 + ArHgCl$$

метод годится для получения небольших количеств арилдихлорфосфинов).

2) Взаимодействием ароматических углеводородов с треххлористым фосфором в газовой фазе:

$$ArH + PCl_3 \rightarrow ArPCl_2 + \uparrow HCl.$$

По этому методу, впервые описанному Михаэлисом [335—337], смесь реагентов испаряется из резервуара и пропускается через нагретую до желаемой температуры стеклянную или фарфоровую трубку, наполненную катализатором типа окиси алюминия. Затем смесь охлаждается, вместе с продуктами реакции возвращается в резервуар и снова направляется в цикл. Конструкция прибора и катализатор несколько раз менялись, но описанный принцип оставался неизменным [287, 288, 335—340]. При таком методе, наряду с арилдихлорфосфинами, образуются некоторые количества белого фосфора и полифосфинов, самовозгорающихся на воздухе. Поэтому весь процесс обычно ведут в токе инертного газа, а продукты реакции до перегонки нагревают несколько часов при 200° в запаянных трубках или кипятят с обратным холодильником в атмосфере инерт-

ного газа. Отрицательными сторонами этого метода является относительная громоздкость аппаратуры и опасность воспламенения и взрыва.

3) Взаимодействием ароматических углеводородов с треххлористым фосфором в присутствии хлористого алюминия:

$$RH + PCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} RPCl_2 + \uparrow HCl.$$

Этот метод, также впервые описанный Михаэлисом [335—337], вначале был малоэффективным по причине небольшой скорости реакции и плохих выходов. Однако впоследствии были разработаны приемы, радикально улучшающие этот процесс.

Оказалось, что соотношения компонентов реакции сильно сказываются на выходах соответствующих дихлорангидридов. Увеличение количества хлористого алюминия (от 0,2 до 1 моля на 1 моль бензола) заставляет пройти реакцию быстро (в 12 раз быстрее, чем по Михаэлису) и достаточно полно, хотя и затрудняет выделение арилдихлорфосфина, так как хлористый алюминий связывается с ним в довольно прочный комплекс. Установлено, что оптимальным соотношением компонентов является углеводород : PCl_3 : $AlCl_3$ = 1 : 3 : 1, а оптимальным временем ведения реакции 3—8 час. Выходы арилдихлорфосфинов, ранее не превышающие 20—25 % [341], удалось таким образом резко повысить.

Следующее улучшение процесса было достигнуто посредством связывания (по окончании реакции) хлористого алюминия различными реагентами (H_2O, $POCl_3$, C_5H_5N) [342—345].

4) Наконец, для фенилдихлорфосфина описан способ получения термическим разложением дифенилтрихлорфосфина:

$$(C_6H_5)_2PCl_3 \rightarrow C_6H_5PCl_2 + C_6H_5Cl.$$

Промышленными методами получения арилдихлорфосфинов могут быть, естественно, только второй и третий методы, причем третий метод гораздо безопаснее и проще по аппаратурному оформлению.

Арилдихлорфосфины представляют собой тяжелые бесцветные прозрачные жидкости, часто имеющие резкий неприятный запах (особенно фенилдихлорфосфин и его ближайшие гомологи), растворимые в ряде органических растворителей, бурно реагирующие с водой и спиртами. По мере увеличения степени замещения в ядре активность арилдихлорфосфинов снижается.

Фенилдихлорфосфин $C_6H_5PCl_2$ [1]

$$C_6H_6 + 3PCl_3 + AlCl_3 \rightarrow C_6H_5PCl_2 \cdot AlCl_3 + 2PCl_3 + HCl$$

$$C_6H_5PCl_2 \cdot AlCl_3 \xrightarrow{C_5H_5N} C_6H_5PCl_2 + AlCl_3 \cdot C_5H_5 \cdot N$$

В бачок из нержавеющей стали емкостью 10 *л*, находящийся в бане с жидким теплоносителем, снабженный мешалкой с глухим затвором, позволяющим подводить к системе разрежение, термометром и обратным холодильником с развитой поверхностью охлаждения и с широкой внутренней трубкой, последовательно при перемешивании загружали:

Бензол	1130 *г* (1300 *мл*)	Молярные соотношения компонентов 1 : 3 : 1
Треххлористый фосфор	5900 *г* (4000 *мл*)	
Хлористый алюминий	1800 *г*	

Хлористый алюминий постепенно растворялся, при этом реакционная смесь разогревалась до 35—45°.

После прекращения саморазогревания включали обогрев бани при непрерывном хорошем перемешивании. При температуре 50—55° в бане (45—50° в бачке) начиналось

[1] Данная методика разработана автором на основе более краткого сообщения [345].

выделение хлористого водорода, которое по мере роста температуры делалось все более бурным. (Степень обогрева определяется мощностью холодильника, который не должен захлебываться.) Кипячение смеси продолжали 3,5—4 часа (большая продолжительность реакции может повести к частичному образованию дифенилхлорфосфина). За это время температура кипения поднималась с 50—55 до 65—70°. Обильно выделяющийся хлористый водород пропускали через поглотители с водой или раствором щелочи. Затем реакционную смесь охлаждали до 40° и от смеси отгоняли непрореагировавший избыток треххлористого фосфора при постепенно улучшающемся разрежении от 150 до 50 *мм* и при повышении температуры бани до 50—55°. Отогнавшийся треххлористый фосфор (2100—2300 *мл*) после перегонки мог быть снова использован для реакции.

После охлаждения смеси до комнатной температуры в бачок прибавляли в течение 4—5 час. 1110 *г* (1133 *мл*) пиридина для связывания катализатора; молярные соотношения $AlCl_3 : C_5H_5N = 1 : 1$.

Взаимодействие пиридина с хлористым алюминием вели при хорошем перемешивании и наружном охлаждении так, чтобы температура реакции не превышала 45—50°. Образующийся комплекс $AlCl_3 \cdot C_5H_5N$ при стоянии затвердевает; в присутствии фенилдихлорфосфина комплекс вновь делается жидким при 60—70°. Заменив обратный холодильник на прямой, отгоняли легколетучую фракцию (избыток пиридина, остаток треххлористого фосфора) при 30—40 *мм* и 70—85° в бане, а затем сам фенилдихлорфосфин — при 1—3 *мм* рт. ст. и 90—155° в бане.

[Примечания: 1. Необходимо применять достаточно широкие отводные трубки, чтобы они не были забиты образующимся в небольшом количестве солянокислым пиридином (его т. пл. +82°), который отгоняется с головной фракцией фенилхлорфосфина.

2. Перегонку нужно вести осторожно, лучше в токе инертного газа, ибо кислород с фенилдихлорфосфином образует взрывчатые смеси.]

Получали 2000—2100 *г* (77—80% от теорет.) технического фенилдихлорфосфина; n_D^{20} 1,5850—1,6000; при употреблении перегнанных исходных веществ и работе в стеклянной аппаратуре выход достигает 85—92%.

Фенилдихлорфосфин представляет собой бесцветную жидкость с резким очень неприятным запахом, вызывающим головную боль и тошноту. На воздухе дымит, выделяя хлористый водород. Бурно реагирует с водой. Вакуумной перегонкой технического продукта может быть получен с выходом 95—97% чистый фенилдихлорфосфин, имеющий следующие константы: т. кип. 58—59° (0,8—1 *мм*); n_D^{20} 1,5952—1,5960; d_4^{20} 1,3191.

Свойства дихлорангидридов арилфосфинистых кислот приведены в табл. 53.

Таблица 53

Дихлорангидриды арилфосфинистых кислот $ArPCl_2$

Ar	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	d_4^{25}	Выход, %	Литература
C_6H_5—	58—59 (0,8—1)	1,5952—1,5960 (20°)	1,3191	85—92	[345]
	68—70 (1)	1,5962	1,3173	78	[343]
4-ClC_6H_4—	253—255		1,425 (17°)		[336, 337]
4-BrC_6H_4—	271—272		1,6895 (15°)		[336, 337]
	135—136 (14)				[278]
4-$CH_3OC_6H_4$—	153 (21); 140 (11)		1,3468**		[346]
4-$C_2H_5OC_6H_4$—	266				[336, 337]
4-$C_6H_5OC_6H_4$—	200 (12)		1,3122		[278]
4-$(CH_3)_2NC_6H_4$—	250 (120); 66*				[347]
4-$(C_2H_5)NC_6H_4$—	Неперегоняющееся масло				[347]

Ar	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	d_4^{25}	Выход, %	Литература
4-{CH_3, $C_6H_5CH_2$}$>NC_6H_4$—	То же				[347]
4-{C_2H_5, $C_6H_5CH_2$}$>NC_6H_4$—	» »				[347]
4-{CH_3, C_6H_5}$>NC_6H_4$—	Масло, разлагающееся при 200°				[347]
$CH_3C_6H_4$—***	107—110 (10)	1,5865	1,2661	66	[343]
2,4-$Cl(CH_3)C_6H_3$—	265—266		1,373(22°)		[348]
2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$—	133 (16)				[278]
$C_2H_5C_6H_4$—***	122—125 (10)	1,5776	1,2266	69	[343]
2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$—	280		1,2356		[336, 337]
2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$—	273—275		1,205 (15°)		[336, 337]
$C_3H_7C_6H_4$—***	127—131 (5)	1,5658	1,1905	47	[343]
i-$C_3H_7C_6H_4$—***	129—132 (10)	1,5677	1,1917	64	[343]
i-$C_4H_9C_6H_4$—***	116—119 (1)	1,5591	1,1611	39	[343]
втор. $C_4H_9C_6H_4$—***	116—120 (1,5)	1,5644	1,1840	23	[343]
втор. $C_5H_{11}C_6H_4$—***	128—131 (1)	1,5541	1,1437	22	[343]
$C_6H_{13}C_6H_4$—***	146—149 (1,5)	1,5478	1,1157	50	[343]
$(C_6H_5)_3CC_6H_4$—***	138—140*	(разлагается при 240°)			[349]
1-$C_{10}H_7$	180 (10); 58—59*				[350]
2-$C_{10}H_7$	180 (9—10); 50—60*				[350]

* Температура плавления.

** d_0^{15}.

*** В основном пара-изомеры.

Дихлорангидриды алкил- и арилфосфиновых кислот (окиси алкил- и арилдихлорфосфинов) $RPOCl_2$ и $ArPOCl_2$

Распространенными методами получения дихлорангидридов алкилфосфиновых кислот являются следующие. Взаимодействие хлористых алкилов с треххлористым фосфором и хлористым алюминием с последующим осторожным гидролизом образующихся комплексов (реакции Клея [47], Киннера и Перрена [48], описанные на стр. 21; пропись одного из синтезов дана на стр. 22), обработка алкилфосфиновых кислот или их эфиров пятихлористым фосфором [2, 351]

$$RPO(OH)_2 + 2PCl_5 \rightarrow RPOCl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$$

и

$$RPO(OR')_2 + 2PCl_5 \rightarrow RPOCl_2 + 2POCl_3 + 2R'Cl,$$

обработка алкилтетрахлорфосфинов сернистым газом [2]:

$$RPCl_4 + SO_2 \rightarrow RPOCl_2 + SOCl_2,$$

а также реакция алифатических углеводородов с треххлористым фосфором и кислородом (реакции Соборовского, Зиновьева и Энглина [49, 50] и Клэйтона и Иенсена [51], описанные на стр. 21; пропись синтеза см. на стр. 22).

Простой метод синтеза дихлорангидридов α-хлоралкилфосфиновых кислот разработан Кабачником и Шепелевой [20, 21, 24]. Метод заключается во взаимодействии треххлористого фосфора с альдегидами под давлением при 200—250° : $RCHO + PCl_3 \rightarrow RCHClPOCl_2$.

Дихлорангидриды арилфосфиновых кислот получаются, как и их алкильные аналоги, взаимодействием арилфосфиновых кислот с пятихлористым фосфором [2] или арилтетрахлорфосфинов с сернистым газом [2], а также окислением арилдихлорфосфинов действием хлора и пятиокиси фосфора [184]:

$$3ArPCl_2 + 3Cl_2 + P_2O_5 \rightarrow 3ArPOCl_2 + 2POCl_3.$$

Прямое окисление арилдихлорфосфинов кислородом воздуха

$$ArPCl_2 + {}^1/_2O_2 \rightarrow ArPOCl_2$$

является чрезвычайно опасным, ибо при ничтожных загрязнениях реакционной системы возможны сильные взрывы [335].

Наконец, в некоторых случаях для получения дихлорангидридов арилфосфиновых кислот применялся частичный гидролиз арилтетрахлорфосфинов [87, 335].

Дихлорангидриды алкил-(арил-)фосфиновых кислот представляют собой бесцветные прозрачные жидкости, тяжелее воды, или кристаллические вещества, растворимые в ряде органических растворителей. Низшие представители их дымят на воздухе, легко гидролизуются и реагируют со спиртами. С увеличением молекулярного веса их активность уменьшается.

Дихлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты $ClCH_2POCl_2$ [21]

$$PCl_3 + CH_2O \rightarrow ClCH_2POCl_2$$

5 *г* сухого параформа (0,167 моля) и 35 *г* PCl_3 (0,250 моля) нагревали в запаянной трубке в течение 10 час. до 235—245°. От продукта реакции сначала при небольшом разрежении отгоняли треххлористый фосфор, остаток разгоняли в вакууме. После двух перегонок получали 17,1 *г* (61% от теорет.) хлорангидрида; т. кип. 84—85° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4990. Остаток 4,1 *г*.

Для получения больших количеств хлорангидрида хлорметилфосфиновой кислоты опыт проводили в автоклаве в тех же условиях. При загрузке 1 г-моля параформа и 1,5 г-моля PCl_3 получали 0,6 г-моля хлорангидрида. Таким образом, он может быть легко приготовлен в любом количестве.

Хлорангидрид хлорметилфосфиновой кислоты представляет собой бесцветную подвижную жидкость, слабо дымящую на воздухе; в воде не растворим, но быстро реагирует с ней с разогреванием. Т. кип. 87—88° (15 *мм*); 84—85° (13 *мм*); 78—79° (10 *мм*); 52—53° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4978; d_4^{20} 1,6361.

Дихлорангидрид фенилфосфиновой кислоты $C_6H_5POCl_2$ [184]

$$3C_6H_5PCl_2 + 3Cl_2 + P_2O_5 \rightarrow 3C_6H_5POCl_2 + 2POCl_3$$

В четырехгорлую трехлитровую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой, термометром и трубкой для подачи хлора, помещали 1611 *г* (9 молей) фенилдихлорфосфина, к которому прибавляли 511 *г* (3,6 моля) тонкоизмельченного фосфорного ангидрида; образовывалась жидкая смесь, в которую при перемешивании пропускали газообразный хлор.

В результате экзотермической реакции температура повышалась вначале до 150°. Однако образующаяся хлорокись фосфора стекала из обратного холодильника, понижая температуру жидкости примерно до 130°. Скорость пропускания хлора была такова, чтобы обеспечить равномерную конденсацию хлорокиси фосфора. Реакция закончилась через 4 часа; температура при этом начинала падать. Тогда прекращали подачу хлора и смесь фракционировали. После удаления большей части хлорокиси фосфора при атмосферном давлении дихлорангидрид фенилфосфиновой кислоты выделяли перегонкой в вакууме: т. кип. 137—138° (15 *мм*); 258° (760 *мм*); 104° (4 *мм*). Выход 1550 *г* (88,4% от теорет.); n_D^{25} 1,5581; d_4^{25} 1,197.

Дихлорангидрид фенилфосфиновой кислоты $C_6H_5POCl_2$[1]

$$C_6H_5PCl_2 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5PCl_4 \xrightarrow{SO_2} C_6H_5POCl_2 + SOCl_2$$

Прибор для синтеза хлорангидрида фенилфосфиновой кислоты состоял из четырехлитровой четырехгорлой круглодонной колбы, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, мешалкой, термометром и тройником, через боковое отверстие которого пропускали газ, а в верхнее отверстие вставляли на вакуумном каучуке (смазанном глицерином) стеклянную палочку. Перед реакционной колбой помещали предохранительную склянку.

В колбу помещали 1720 *г* фенилдихлорфосфина и 1400 *мл* четыреххлористого углерода. Трубку для подачи газа устанавливали над поверхностью жидкости, и в систему подавали в течение 6—8 час. сухой хлор при хорошем перемешивании смеси. Наружным охлаждением (смесь лед—соль) температуру реакции поддерживали в пределах 10—20°. Образующийся фенилтетрахлорфосфин выпадал в виде желтовато-белых кристаллов. Вертикальную часть тройника периодически прочищали от кристаллов палочкой. После прекращения экзотермической реакции хлор пропускали еще 5—10 мин., затем трубку для подачи газа погружали в полужидкую массу и в систему (также при перемешивании и наружном охлаждении) подавали при 5—15° сухой сернистый газ до полного исчезновения кристаллов и превращения реакционной смеси в гомогенную желтую жидкость. Из нее отгоняли легколетучую фракцию (SO_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, CCl_4), а остаток перегоняли при 1 *мм* при 83—84°. Получали 1620—1650 *г* (88—90% от теорет.) дихлорангидрида фенилфосфиновой кислоты; n_D^{20} 1,5578; d_4^{20} 1,1977.

Свойства дихлорангидридов алкил- и арилфосфиновых кислот приведены в табл. 54 и 55.

Таблица 54

Дихлорангидриды алкилфосфиновых кислот $RPOCl_2$

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
CH_3—	162; 33*			68	[48]
$ClCH_2$—	77—78 (10)	1,4978	1,6361	60; 85**	[21]
$CHCl_2$—	79 (9)			63	[48]
CCl_3—	156*			85	[48]
C_2H_5—	45—46 (3)	1,4661	1,3678	82**	[352]
CH_3CHCl—	71—72 (6)	1,4911	1,5134	14—16; 75**	[21]
$ClCH_2CH_2$—	{ 68 (2)	1,4977 (16°)	1,5430 (16°)	70	[351]
	{ 86,5—87 (2)	1,4998	1,5446		[50]
CH_3CCl_2—	147—150*				[48]
CCl_3CH_2	65—66 (1)			20	[48]
C_3H_7—	88—90 (50)		1,3088		[321]
i-C_3H_7—	82—84 (50)		1,3018	90**	[321]
$ClCH_2CH(CH_3)$—	190—218				[37]
C_3H_6Cl— (из пропена)	85—87 (2)	1,4930	1,4615		[50]
Смесь $ClCH_2CH(CN)$— и $CNCH_2CHCl$—	99—101 (2)	1,4783	1,5721	16,6	[227]
$ClCH_2CH(COOCH_3)$—	124 (8)	1,4745	1,5238	69,5	[227]

[1] Данная методика разработана автором на основе более краткого сообщения [345].

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
C_4H_9— (из изобутана)	55—57 (2)	1,4660	1,2639		[50]
i-C_4H_9—	104—108 (50)		1,2333		[321]
$C_2H_5CH(CH_3)$—	57 (2)			93	[48]
$(CH_3)_3C$—	110 (25); 123* (возгоняется)			92**	[47]
C_3H_7CHCl—	84 (25) 107 (13)	1,5010 1,4885	1,3236 1,3598	 10	[328] [21]
$ClCH_2CH(C_2H_5)$—	116—123 (18)			53,5	[37]
C_4H_8Cl— (из бутена)	85—87 (5)	1,4900	1,3950		[50]
C_4H_8Cl— (из изобутена)	78—80 (4)				[50]
C_5H_{11}— (из н. пентана)	67—69 (2)	1,4694	1,2180		[50]
i-C_5H_{11}—	122—125 (55)		1,1883		[321]
C_5H_{11}— (из 2-метилбутана)	64—65 (2)	1,4708	1,2246		[50]
i-C_4H_9CHCl—	106—109 (12)				[353]
$ClCH_2(CH_2)_2CH(CH_3)$—	112—123 (1)			15	[48]
$ClCH_2CH(C_3H_7)$—	130—132 (20); 39—42*				[37]
C_6H_{11}— (из циклогексана)	93—94 (2); 39—40*			82**	[50]
C_6H_{13}— (из н. гексана)	82—84 (3)				[50]
C_6H_{13}— (из 2,3-диметилбутана)	75—76 (2)	1,4715	1,1733		[50]
C_6H_{13}— (из 3-метилпентана)	110—120 (16—18)				[51]
C_7H_{15}— (из н. гептана)	96—98 (2)	1,4830	1,1852		[50]
C_8H_{17}— (из 2,2,4-триметилпентана)	81—82 (2)				[50]
$C_{16}H_{33}$—	165 (1)	1,4707	1,1329	60	[48]
$C_6H_5CH_2$—	130 (2); 57,5*			62	[48]
C_6H_5CHCl—	124—126 (2), 60—61*	1,5666 (40°)	1,4534 (40°)	62	[21]
$C_6H_5CCl_2$—	114—120 (2)				
4-ClC_6H_4CHCl—	144—144,5 (1,5); 58—60,5*			10 40	[48] [21]
3-$NO_2C_6H_4CHCl$—	116 (1); 62,5—64,5*			3—7	[21]
4-$CH_3C_6H_4CHCl$—	129,5—130,5 (0,5); 52—54*			35	[21]

* Температура плавления.
** Выход приведен по ссылке [48].

Таблица 55

Дихлорангидриды арилфосфиновых кислот $ArPOCl_2$

Ar	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{25}	d_4^{25}	Выход, %	Литература
C_6H_5—	137—138 (15), 104 (4)	1,5581	1,197	88,4	[184]
4-ClC_6H_4—	121—123 (3)	1,5743	1,302	88	[184]
4-BrC_6H_4—	290—291				[336, 337]
4-$CH_3OC_6H_4$—	173 (12—15)				[336, 337]
4-$C_2H_5OC_6H_4$—	Масло				[336, 337]
2-$CH_3C_6H_4$—	273		1,3877 (18,5)		[336, 337]
3-$CH_3C_6H_4$—	275		1,3533 (18)		[336, 337]
4-$CH_3C_6H_4$—	142 (11)	1,5542	1,154	91,7	[184]
2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$—	280—281		1,31 (18)		[354]
4-$C_2H_5C_6H_4$—	294		1,29 (16)		[336, 337]
2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$—	307—308; 63*				[336, 337]
2,4,6-$(CH_3)_3C_6H_2$	>360; 92—93*				[336, 337]
4(?)-*i*-$C_3H_7C_6H_4$—	183 (35); 35*				[336, 337]
4(?)-$C_6H_5CH_2C_6H_4$—	261 (20)		1,207		[336, 337]
1-$C_{10}H_7$—	208 (20); 60*				[350]

* Температура плавления.

НЕКОТОРЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ДВЕ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ (ДВУХАТОМНЫЕ СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ)

Оба класса соединений широко известны. Поэтому мы ограничимся самыми краткими сведениями об этих веществах и табличным материалом.

Из огромного количества существующих гликолей наибольший интерес для получения высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений вызывают двупервичные предельные гликоли, меньший — первично-вторичные и двувторичные. Методы получения гликолей и двухатомных фенолов и их свойства широко описаны в литературе и мы на них останавливаться не будем.

Заслуживают специального упоминания менее известные в литературе, но получившие в последнее время довольно широкое распространение 4,4′-диоксидиарилалканы [355, 356] общей формулы

$$HO-C_6H_4-R-C_6H_4-OH,$$

где R является алкиленом или циклоалкиленом, а в фенильных ядрах могут быть различные заместители. Эти соединения легко синтезируются

конденсацией фенолов с кетонами или альдегидами (в случае последних выходы, как правило, ниже и очистка продуктов более трудна) обычно в присутствии серной кислоты (реже соляной) и каталитических количеств двуххлористой серы, сероводорода, меркаптанов или других серусодержащих соединений.

$$R'R''-C=O+2\,HO-C_6H_4 \xrightarrow{-H_2O} HO-C_6H_4-C(R')(R'')-C_6H_4-OH.$$

Конденсация идет практически только в пара-положение.

Диоксидиарилалканы представляют собой твердые вещества, которые очищаются перекристаллизацией или перегонкой в вакууме. Разлагаются они около 270—280°. Наибольшее промышленное распространение имеет 4,4′-диоксидифенил-2,2-пропан, синтезируемый из ацетона и фенола с выходами 86—90%.

Свойства двухатомных спиртов и фенолов, а также диоксидиарилалканов приведены в табл. 56—58.

Таблица 56

Некоторые гликоли

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Литература
$HOCH_2CH_2OH$	197,2	1,4319	1,114	[357]
$CH_3CHOHCH_2OH$	188—189	1,4328	1,040	[357]
$HO(CH_2)_3OH$	214,7	1,4396	1,053	[357]
$C_2H_5CHOHCH_2OH$	192—194	1,439 (18°)	1,006 (17°)	[357]
$CH_3(CHOH)_2CH_3$ (мезо-форма)	184; 34,4*	1,4375	1,048	[357]
$CH_3CHOHCH_2CH_2OH$	206,5	1,4424	1,006	[357]
$HO(CH_2)_4OH$	230; 19*	1,4461	1,020	[357]
$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$	238; 58*			[357]
$HO(CH_2)_6OH$	250; 42*			[3]
$HO(CH_2)_7OH$	262; 22,5*			[3]
$HO(CH_2)_8OH$	172 (20); 63*			[3]
$HO(CH_2)_{10}OH$	179 (15); 72—73*			[3]
$HO(CH_2CH_2O)_2H$	244,8	1,4475	1,118	[3]
$HO(CH_2CH_2O)_3H$	290		1,125	[3]
$HO(CH_2CH_2O)_4H$	327—328		1,125	[3]

* Температура плавления.

Таблица 57

Двухатомные фенолы [3]

Название	Т. кип., °С (*мм*)	Т. пл., °С
Пирокатехин*	240—245	104—105
Резорцин**	276,5	108; 110,7
Гидрохинон***	285 (730)	170,3
Диокситолуол-2,3	238—240 (с разложением)	168
Диокситолуол-2,4	267—270	104—105
Диокситолуол-2,5		124—125
Диокситолуол-2,6	264	116
Диокситолуол-3,4	252	65
Диокси-*о*-ксилол-3,5		136—137
Диокси-*о*-ксилол-3,6		221 (с разложением)
Диокси-*м*-ксилол-2,4		149—150
Диокси-*п*-ксилол-2,5		213
Диокси-*п*-ксилол-2,6	277—280	163
Диоксидифенил-2,5		96—98
Диоксидифенил-3,4	360	136—137
Диоксидифенил-2,2′	325—326	103—109
Диоксидифенил-2,4′	324	160—161
Диоксидифенил-3,3′	247	123
Диоксидифенил-4,4′		270—272
Диоксинафталин-1,2		103
Диоксинафталин-1,3		124—125
Диоксинафталин-1,4		173—176
Диоксинафталин-1,5		258—260 (с разложением)
Диоксинафталин-1,6		137—138
Диоксинафталин-1,7		178
Диоксинафталин-1,8		140
Диоксинафталин-2,3		159—160
Диоксинафталин-2,6		216—218
Диоксинафталин-2,7		190
Диоксидинафтил-2,2′$(HO\cdot C_{10}H_6)_2$		218
α-Диоксидинафтил		300

* d^4 1,344.

** d^{15} 1,272.

*** d^{15} 1,332.

Диоксидиарилалканы

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	Т. пл., °C	Выход, %	Литература
$CH_2(-C_6H_4-OH)_2$		158 (148)		[3]
$CH_3CH(-C_6H_4-OH)_2$		122,9		[358]
$CCl_3CH(-C_6H_4-OH)_2$		202		[359]
$(CH_3)_2C(-C_6H_4-OH)_2$	241—243 (10)	154—155	80—82	[355]
$(CH_3)_2C(-C_6H_2Cl_2-OH)_2$		127—128		[356]
$C_2H_5C(CH_3)[-C_6H_4-OH]_2$	242—245 (7)	125	82—85	[355]
$HO-C_6H_3(CH_3)-C(CH_3)_2-C_6H_4-OH$		113—115		[356]
$i\text{-}C_4H_9CH(-C_6H_4-OH)_2$		155		[356]
$(C_2H_5)_2C(-C_6H_4-OH)_2$	254—256 (10)	201	55—60	[355]
$(CH_3)_2C(-C_6H_3(CH_3)-OH)_2$	244—246 (10)	136—137	80—84	[355]
$C_6H_{10}C(-C_6H_4-OH)_2$		186—187		[360]
$C_2H_5C(CH_3)[-C_6H_3(CH_3)-OH]_2$	253—255 (10)	145—146	47—53	[355]
$(CH_3)C_6H_9C(-C_6H_4-OH)_2$		236—240		[360]
$CH_3-C_6H_9C(-C_6H_4-OH)_2$		178		[360]
$C_6H_{13}CH(-C_6H_4-OH)_2$		103		[358]
$C_5H_{11}C(CH_3)[-C_6H_4-OH]_2$		97—99		[361]
$(C_3H_7)_2C(-C_6H_4-OH)_2$		155		[362]

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	Т. пл., °C	Выход, %	Литература
$(CH_3)_2C\left(-C_6H_3(C_2H_5)-OH\right)_2$	199—200 (1,5)			[356]
$C_6H_{10}C\left(-C_6H_3(CH_3)-OH\right)_2$		187		[360]
$C_6H_{13}C(CH_3)\left[-C_6H_4-OH\right]_2$		83,5		[362]
$C_7H_{15}C(CH_3)\left[-C_6H_4-OH\right]_2$		80—83		[356]
$(CH_3)_2C\left(-C_6H_3(C_3H_7\text{-}i)-OH\right)_2$	186—195 (0,6)			[356]
$C_{10}H_{16}\left(-C_6H_4-OH\right)_2$ (декалин-β,β)		180—181		[356]
$C_6H_{10}C\left(-C_6H_3(C_3H_7\text{-}i)-OH\right)_2$		109,5—111,5		[360]
$(CH_3)_2C\left(-C_6H_3(C_6H_5)-OH\right)_2$		99—100		[361]
$(CH_3)_2C\left(-C_6H_3(C_6H_{11}\text{-}цикло)-OH\right)_2$		145,5		[356]
$C_6H_5CH\left(-C_6H_4-OH\right)_2$		160—161		[363]
$C_6H_5C(CH_3)\left[-C_6H_4-OH\right]_2$		187—188		[364]
$C_6H_5C(C_2H_5)-\left[-C_6H_4-OH\right]_2$		180		[361]

ДИ- И ТРИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ (И ИХ ЭФИРЫ), СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФИНОКСИДНУЮ ГРУППИРОВКУ

Известно очень немного представителей этого класса соединений. Михаэлис [365], а также Морган и Херр [366] синтезировали такие кислоты, получая при помощи магнийорганических соединений окиси алкил-(арил-) дитолил- или тритолилфосфинов и затем окисляя в них метильные группы до карбоксильных

$$RP(O)(-C_6H_4-CH_3)_2 \xrightarrow{KMnO_4} RP(O)(-C_6H_4-COOH)_2,$$

где R — алкил или арил.

Колесников, Коршак и Жубанов [367, 368] получили соединения такого типа при окислении высокомолекулярных веществ, образующихся при взаимодействии арилдихлорфосфинов с 1,2-дифенилэтаном в присутствии хлористого алюминия.

Все ди- и трикарбоновые кислоты, имеющие фосфиноксидную группу, являются твердыми кристаллическими веществами с высокими температурами плавления. Они, как и вообще все окиси третичных фосфинов, весьма устойчивы ко многим реагентам и высоким температурам.

Как исходные вещества для высокомолекулярных соединений представляют интерес не столько сами кислоты, сколько их эфиры, обычно метиловые, легко реагирующие с гликолями. Эти эфиры также являются твердыми веществами с более низкими температурами плавления, чем сами кислоты.

Свойства описанных веществ приведены в табл. 59.

Таблица 59

Окиси карбоксиарил- и карболкоксиарилфосфинов

Формула	Т. пл., °С	Выход, %	Литература
$CH_3PO(-C_6H_4-COOH)_2$	285	88	[366]
$CH_3PO(-C_6H_4-COOCH_3)_2$	255,5	82	[366]
$C_2H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$	265	82	[366]
$C_2H_5PO(-C_6H_4-COOCH_3)_2$	162		[366]
$C_6H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$	307—310; 304—306; 306—308		[367]
$C_6H_5PO(-C_6H_4-COOCH_3)_2$	165—166 146—147		[366] [367]
$4\text{-}ClC_6H_4PO(-C_6H_4-COOH)_2$	75—76		[367]
$PO(-C_6H_4-COOH)_3$	323—330		[366]
$PO(-C_6H_4-COOCH_3)_3$	123—125		[366]

ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ДИ- И ТРИИЗОЦИАНАТЫ

Эти малоизвестные фосфорорганические соединения были синтезированы взаимодействием галоидангидридов фосфористой, фосфорной, фосфинистых и фосфиновых кислот с цианатом серебра [369—372] в инертных растворителях (бензол, ацетонитрил) по следующей общей схеме:

$$>P-X + AgOCN \rightarrow AgX + >PNCO$$

$$\left(\text{или } >\underset{\underset{O}{\|}}{P}-X\right) \qquad \left(\text{или } >\underset{\underset{O}{\|}}{P}-NCO\right)$$

Выходы продуктов, как правило, небольшие (от следов до 50%). Свойства фосфорсодержащих ди-и триизоцианатов приведены в табл. 60

Таблица 60

Изоцианаты и изотиоцианаты фосфористой, фосфорной, алкил- и арилфосфинистых и фосфиновых кислот

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_5P(NCO)_2$	118—122 (3)				[372]
$ClCH_2PO(NCO)_2$	80—82 (0,9)				[372]
$C_2H_5PO(NCO)_2$	58—59 (0,7)			48	[372]
i-$C_3H_7PO(NCO)_2$	60—61 (1)				[372]
$C_{16}H_{33}PO(NCO)_2$	Вязкое масло				[372]
$C_6H_5CH_2PO(NCO)_2$	145 (1—2)				[372]
$C_6H_5PO(NCO)_2$	Полимеризуется при перегонке				[372]
$P(NCO)_3$	169,3; 2*	1,5352	1,439		[369]
$PO(NCO)_3$ (при 156° за 5 час. превращается в $PO(OCN)_3$; при 120° за 20 час. превращение идет на 2%)	193; 5*	1,4804	1,570	11	[370]
$PO(NCS)_3$	215				[371]

* Температура плавления.

ТЕТРАМЕТИЛОЛФОСФОНИЙХЛОРИД (ТМФХ) $P(CH_2OH)_4Cl$ И ОКИСЬ ТРИМЕТИЛОЛФОСФИНА (ОТМФ) $OP(CH_2OH)_3$

Тетраметилолфосфонийхлорид впервые был описан Гофманом [373], который впоследствии и определил его строение [374]. ТМФХ синтезируется легко и с хорошими выходами при взаимодействии фосфина, соляной кислоты и формальдегида [375]:

$$PH_3 + 4CH_2O + HCl \rightarrow P(CH_2OH)_4Cl.$$

Это — кристаллическое вещество, растворимое в воде и низших спиртах, не растворимое в большинстве органических растворителей. Строение ТМФХ (наличие четырех метилольных групп) говорит о его перспективности в качестве одного из исходных веществ для приготовления высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений; действительно уже имеются литературные данные о его использовании в этой области.

Тетраметилолфосфонийхлорид $P(CH_2OH)_4Cl$ (ТМФХ) [375]

$$PH_3 + 4CH_2O + HCl \rightarrow P(CH_2OH)_4Cl$$

А. Аппаратура для синтеза ТМФХ состоит из двух генераторов фосфина, снабженных надежными водяными маностатами, и реактора. Каждый генератор состоит из двухлитровой колбы с пористой пластинкой, закрытой резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через одно входит трубка для подачи азота, другое соединено с маностатом, уровень воды в котором может колебаться от 0 до 15 дюймов (37,5 *см*). Боковое горло каждой колбы соединено с пятилитровым реактором, который закрыт деревянной крышкой. В крышке имеются 4 отверстия для двух трубок (для подачи газа), снабженных пористыми пластинками и доходящими почти до дна реактора мешалки, работающей с большой скоростью вращения, и трубки, соединенной с атмосферой.

Б. Реагенты: 1) азот, 2) формальдегидно-хлористоводородный раствор с молекулярным содержанием $CH_2O : HCl = 4{,}2 : 1$, приготовляемый смешением водных растворов 37%-ного формалина и 35%-ной соляной кислоты; 3) фосфид алюминия: 100-граммовые порции смеси (из 528 *г* порошка алюминия и 352 *г* красного фосфора) помещали на асбест и поджигали спичкой (в хорошо действующем вытяжном шкафу). Всего получали 880 *г* сырого фосфида алюминия; 4) фосфин образуется при добавлении фосфида алюминия к воде[1].

В. Получение ТМФХ. Операции вели при хорошо действующей вентиляции ввиду токсичности фосфина. Температура взаимодействия компонентов 10—25° (фосфин при 80° самовозгорается; даже при 50° иногда бывали взрывы). В генераторы и маностаты наливали воду (в каждый генератор по 1600 *мл*), а в реактор водный формальдегидно-хлористоводородный раствор, состоящий из 660 *г* 35%-ной соляной кислоты и 2100 *г* 37%-ного формалина. Включали перемешивание и систему 10 мин. продували азотом. Затем продувание прекращали и в каждый генератор добавляли по 5 *г* фосфида. Через час в генераторы прибавляли по 15 *г* фосфида. Эту операцию повторяли с часовыми промежутками, пока не израсходовали все 880 *г* фосфида. Через два часа после последней добавки реактор отключали, и раствор переносили в выпарительные чашки. Летучие компоненты испаряли при перемешивании при 70—75° до начала образования кристаллов. Далее вещество переносили в эксикатор, где оно охлаждалось до комнатной температуры над гранулированным едким натрием и полностью закристаллизовывалось. Получали около 1135 *г* 95%-ного ТМФХ (90%, считая по формальдегиду и хлористому водороду). Температура плавления сырого ТМФХ — 145°, перекристаллизованного из уксусной кислоты — 151°. При 25° поглощение фосфина и его взаимодействие с другими компонентами протекает быстро, пока 85—90% исходных веществ не превратится в ТМФХ. После этого реакцию прерывали, чтобы избежать возможного проскока непрореагировавшего фосфина. Время прекращения реакции определяли выпариванием пробы раствора и весом кристаллического остатка в ней.

Производным ТМФХ является окись триметилолфосфина $OP(CH_2OH)_3$, которая образуется при гидролизе и последующем термическом разложении ТМФХ, а также при обработке его щелочными или кислыми агентами [374].

ДИАЛКИЛФОСФОРИСТЫЕ КИСЛОТЫ (ДИАЛКИЛФОСФИТЫ) $HPO(OR)_2$

Простейший способ получения диалкилфосфитов заключается во взаимодействии моля треххлористого фосфора с тремя молями абсолютного спирта (Нилен [88]):

$$PCl_3 + 3ROH \rightarrow P(OR)_3 + 3HCl \rightarrow \begin{matrix} H \\ \diagdown \\ \diagup \\ Cl \end{matrix}\!\!P(OR)_3 + 2HCl \rightarrow HPO(OR)_2 + $$

$$+ 2HCl + RCl.$$

Выходы диалкилфосфитов (особенно низших) можно довести до 90—93%, при ведении реакции в низкокипящих растворителях (например,

[1] Недавно разработан гораздо более безопасный, удобный и легко контролируемый способ получения фосфина—добавлением воды к суспензии фосфида алюминия в сухих растворителях (Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов, П. М. Завлин. Авт. св. 125551; Бюлл. изобр., № 2, 1960).

в бутане, хлористом метиле и т. д.) и при тщательном удалении выделяющегося хлористого водорода [376, 377].

Диалкилфосфиты представляют собой бесцветные прозрачные жидкости, растворимые во многих органических растворителях. Низшие представители этого класса растворимы в воде. Водород диалкилфосфитов весьма подвижен, чем часто пользуются для различных превращений (замена водорода на хлор, бром, натрий, присоединение диалкилфосфитов по двойной связи и т. д.).

Диметилфосфористая кислнта $HPO(OCH_3)_2$ [376]

$$PCl_3 + 3CH_3OH \rightarrow HPO(OCH_3)_2 + 2HCl + CH_3Cl$$

Раствор 413 *г* треххлористого фосфора в 265 *г* бутана постепенно прибавляли в течение 2 час. к раствору 320 *г* метилового спирта в 400 *мл* бутана. Реакцию вели при перемешивании и наружном охлаждении, поддерживая температуру смеси около 0°, причем через обратный холодильник тоже пропускали жидкую охладительную смесь [1]. Легколетучие продукты реакции отгоняли, а остаток перегоняли в вакууме. Получали 300 *г* (91% от теорет.) диметилфосфористой кислоты с т. кип. 37—43° (6 *мм*).

Свойства диалкилфосфористых кислот приведены в табл. 61.

Таблица 61

Симметричные и несимметричные, незамещенные, замещенные и содержащие циклы диалкилфосфористые кислоты

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$(CH_3O)_2PHO$	53 (7)	1,4036	1,1944		[378]
$CH_3CH{-}O$, $CH_2{-}O$ >PHO (цикл)	96,5—97,5 (1)	1,4705		86	[379]
$(C_2H_5O)_2PHO$	76 (14)	1,4081	1,0756		[378]
$(ClCH_2CH_2O)_2PHO$	119—120(3,5—4)	1,4708	1,4025	63	[380]
$CH_3{-}CH{-}O$, CH_2, $CH_2{-}O$, PHO (цикл)	150—155 (10—11); 48—50*			40	[381]
	138—140 (3); 49—50*			51,2	[382]
$CH_3OCH_2CH{-}O$, CH_2O >PHO (цикл)	156—158 (10)	1,4719			[383]
$(CH_3)_2CO$, $(CH_3)_2CO$ >PHO (цикл)	106,5—108*				[384]
$(C_3H_7O)_2PHO$	87 (6)	1,4184	1,0179		[378]

[1] Если обратный холодильник не охлаждали специально, как указано выше, то выход диметилфосфористой кислоты достигал 93%, но расход растворителя был значительно больше за счет его испарения.

Формула	Т. кип., °С (мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$(i\text{-}C_3H_7O)_2PHO$	80,5 (12)	1,4090	0,9963		[378]
$[(ClCH_2)_2CHO]_2PHO$	180 (2)				[385]
$(C_4H_9O)_2PHO$	122 (9)	1,4254	0,9850		[378]
$(i\text{-}C_4H_9O)_2PHO$	105 (9)	1,4200	0,9766		[386]
$[CH_3CH(C_2H_5)O]_2PHO$	101 (12)				[387]
C_2H_5O, $C_6H_{13}O$ >PHO	104—105 (3,5)	1,4268	0,9883**		[388]
$[(CH_3)_3CO]_2PHO$	70—72 (10)	1,4168 (25°)	0,975 (25°)	51	[389]
$(i\text{-}C_5H_{11}O)_2PHO$	133 (10)				[387]
$[C_2H_5CH(CH_3)CH_2O]_2PHO$	142 (15)				[387]
$[(C_2H_5)_2CHO]_2PHO$	72 (0,2)				[385]
C_2H_5O, $C_8H_{17}O$ >PHO	126—128,5 (4,5)	1,4312	0,9779**		[388]
C_6H_5—C(—O)—C(—O)—C_6H_5, O—PHO—O (цикл)***	92—93*				[390]
$(RO)_2PHO$					
R					
цикло-C_6H_{11}	149—150 (1)	1,4800	1,0982	39	[391]
C_6H_{13}—	145—146 (2)	1,4325	0,9486		[386]
$i\text{-}C_3H_7CH_2CH(CH_3)$—	81 (0,2)				[385]
C_7H_{15}—	166—167 (2)	1,4382	0,9363		[386]
C_8H_{17}—	190—191 (3)	1,4420	0,9286		[386]
2-C_8H_{17}—	138—140 (2)	1,4375 (18°)	0,9176 (18°)		[392]
C_9H_{19}—	174,5—175,5 (0,04)	1,4458	0,9212**		[388]
$C_{10}H_{21}$—	190—191 (0,04)	1,4502	0,9157**		[388]
$C_{16}H_{33}$—	51—52*				[388]

Таблица 61 (окончание)

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_2H_5OOC—CH(CH_3)—$	135 (0,2)				[385]
$C_2H_5OOC—CH(C_6H_5)—$		1,5200			[392]
R					
$C_6H_5CH_2—$	165 (0,1); 17*				[393]
$C_6H_5CH_2CH_2—$	183—185 (0,05)	1,5465	1,1333**		[388]
$(C_6H_5)_2CH—$	105* (при быстром нагревании) разлагается при 60°				[393]

* Температура плавления.

** d_0^{20}.

*** $>C<$(кольцо) — циклогексилиден.

ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ НЕКОТОРЫХ КИСЛОТ ФОСФОРА (ЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ ФОСФОРИСТОЙ, ПИРОФОСФОРИСТОЙ, АМИДО- И ТИОФОСФОРИСТЫХ, ФОСФОРНОЙ, ТИО- И АМИДОТИОФОСФОРНЫХ, АЛКИЛ- И АРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ)

Общим методом получения циклических эфиров фосфористой, фосфорной, амидо- и тиофосфорных кислот, впервые описанным А. Е. Арбузовым и сотрудниками [394], является взаимодействие циклических хлорангидридов этих кислот со спиртами или фенолами в присутствии органических оснований [381, 383, 394—396] или с диалкиламинами [397]:

$$R\langle{}^{O}_{O}\rangle P(=X)—Cl + R'OH + C_5H_5N \rightarrow R\langle{}^{O}_{O}\rangle P(=X)—OR' + C_5H_5N{\cdot}HCl,$$

где R — алкилен; R′— алкил или арил; X — O или S (в случае фосфористых кислот X отсутствует).

Частным способом синтеза циклических эфиров фосфористой кислоты является взаимодействие гликолей с хлорангидридами Меншуткина (в присутствии органических оснований [381, 383, 395, 398]) или триарилфосфитами [142]:

$$HOROH + \begin{cases} R'OPCl_2 + C_5H_5N \rightarrow R\langle{}^{O}_{O}\rangle POR' + C_5H_5N{\cdot}HCl, \\ P(OAr)_3 \rightarrow R\langle{}^{O}_{O}\rangle POAr + 2ArOH. \end{cases}$$

Циклические эфиры алкил- и арилфосфиновых кислот получают реакцией дихлорангидридов этих кислот с гликолями, иногда связывая выделяющийся хлористый водород органическими основаниями [272, 399—401] или арбузовской перегруппировкой циклических эфиров фосфористой кислоты (если при этом не происходит размыкания циклов) [381, 383].

Свойства циклических эфиров кислот фосфора приведены в табл. 62—68.

Циклические эфиры фосфористой кислоты типа $R'OP\left<\begin{matrix}O\\ \\ O\end{matrix}\right>R$, где R и R′ — алифатические радикалы

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_0^{20}	Выход, %	Литература
$CH_3OP\left<\begin{matrix}O-CH_2\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	55—56 (23)	1,4460	1,2159	49	[395]
$CH_3OP\left<\begin{matrix}O-CHCH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	67—69 (25)	1,4354**	1,1374**	50	[396]
$CH_3OP\left<\begin{matrix}O-CH-CH_2OCH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	77—78 (9)	1,4459	1,1798		[383]
$CH_3PO\left<\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \qquad >CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	62 (13)	1,4420	1,1092	60	[381]
$CH_3OP\left<\begin{matrix}O-CH_2-CH_2\\ \qquad\vert\\ O-CH_2-CH_2\end{matrix}\right.$	54—55 (4,5—5)	1,4642	1,1640	3	[395]
$CH_3OP\left<\begin{matrix}O-C(CH_3)_2\\ \vert\\ O-C(CH_3)_2\end{matrix}\right.$	91—92,5 (48)	1,4417	1,0449	51,4	[384]
$\begin{matrix}⬡C-C⬡^{*}\\ \vert\quad\vert\\ O\quad O\\ \diagdown\diagup\\ POCH_3\end{matrix}$	Т. пл. 55—56° (неперекристаллизованный)				[390]
$C_2H_5OP\left<\begin{matrix}O-CH_2\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	51—51,5 (15)	1,4395	1,1317	56	[395]
$C_2H_5OP\left<\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	70,5 (25)	1,4330**	1,0814**	76	[396]
$C_2H_5OP\left<\begin{matrix}O-CHCH_2OCH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	84—85 (10)	1,4498	1,1415		[383]
$C_2H_5OP\left<\begin{matrix}O-CH-CH_2OC_2H_5\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	93—94 (7)	1,4401	1,0937		[383]
$C_2H_5OP\left<\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH-CH_3\end{matrix}\right.$	77—77,6 (25)	1,4358**	1,0592**		[396]
$C_2H_5OP\left<\begin{matrix}O-CH_2\\ \qquad >CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	77 (25)	1,4498**	1,1227**	86	[396]

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_0^{20}	Выход, %	Литература
$C_2H_5OP<$ O—CH—CH_3 / >CH_2 / O—CH_2	63—64 (8)	1,4410	1,0696	76,5	[381]
$C_2H_5OP<$ O—$C(CH_3)_2$ / | / O—$C(CH_3)_2$	75—76 (14)	1,4392	1,0136	46,7	[384]
⬡C — C⬡* / | | / O O / POC_2H_5	163,5—165	1,4990	1,0871***	25	[390]
$ClCH_2CH_2OP<$ O—CH_2 / | / O—CH_2	78,5—79,5 (6,5)	1,4755	1,3206	74	[395]
$C_3H_7OP<$ O—CH_2 / | / O—CH_2	64—66 (12)	1,4445	1,1026		[402]
$C_3H_7OP<$ O—$CHCH_3$ / | / O—CH_2	85,6—85,8 (25)	1,4357**	1,0540**	83	[396]
i-$C_3H_7OP<$ O—CH_2 / | / O—CH_2	53,5—54(10—10,5)	1,4348	1,0829		[402]
i-$C_3H_7OP<$ O—CH—CH_3 / | / O—CH_2	70,3 (25)	1,4296**	1,0380**	70,3	[396]
$C_3H_7OP<$ O—$C(CH_3)_2$ / | / O—$C(CH_3)_2$	84,5—86 (11,5)	1,4406	0,9961	44,9	[384]
⬡C — C⬡* / | | / O O / POC_3H_7	177—179 (11,5)	1,4970	1,0730***	25,6	[390]
$C_4H_9OP<$ O—CH_2 / | / O—CH_2	71—72 (8,5)	1,4470	1,0819	44,3	[395]
$C_4H_9OP<$ O—$CHCH_3$ / | / O—CH_2	100—100,2 (25)	1,4380**	1,0307**	79	[396]
$C_4H_9OP<$ O—CH—CH_2Cl / | / O—CH_2	108,5—110 (8)	1,4601	1,1629		[383]
$C_4H_9OP<$ O—$CHCH_2OCH_3$ / | / O—CH_2	107—107,5 (9)	1,4450	1,0713		[383]

Таблица 62 (окончание)

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_0^{20}	Выход, %	Литература
$C_4H_9OP\langle$ O—C(CH$_3$)$_2$—C(CH$_3$)$_2$—O	105—106,5 (14,5)	1,4413**	0,9780**	66,5	[384]
$C_4H_9OP\langle$ O—CH(CH$_3$)—CH$_2$—CH$_2$—O	75—76 (3,5—4)	1,4472	1,0252	54,1	[381]
$C_4H_9OP\langle$ O—CH$_2$—CH$_2$—CH$_2$—CH$_2$—O	100—102 (9—10)	1,4540	1,0557	11	[395]
i-$C_4H_9OP\langle$ O—CH$_2$—CH$_2$—O	87 (25)	1,4401**	1,0633**	73	[396]
i-$C_4H_9OP\langle$ O—CH(CH$_3$)—CH$_2$—O	91,1—91,3 (25)	1,4353**	1,0269**	76	[396]
$CH_3CH(C_2H_5)OP\langle$ O—CH$_2$—CH$_2$—O	83 (25)	1,4410**	1,0765**	72	[396]
$C_2H_5CH(CH_3)$—$OP\langle$ O—CHCH$_3$—CH$_2$—O	87,9—88,3 (25)	1,4331**	1,0249**	90	[396]
$(CH_3)_3COP\langle$ O—CH$_2$—CH$_2$—O	73,8 (25)	1,4368**	1,0593**	87	[396]
$(CH_3)_3COP\langle$ O—CHCH$_3$—CH$_2$—O	77,9—78,6 (25)	1,4307**	1,0170**	54	[396]
C_6H_{10}=C(O)—C(O)=C_6H_{10}, O,O—POC_4H_9 *	186—188 (12,8)	1,4948	1,0665	26,5	[390]
$C_6H_{13}OP\langle$ O—CH(CH$_3$)—CH$_2$—O	109,5—111 (15)	1,4465	1,0190	19	[379]
$C_7H_{15}OP\langle$ O—CH(CH$_3$)—CH$_2$—O	130—132 (16)	1,4468	0,9974	29	[379]
$C_8H_{17}OP\langle$ O—CH(CH$_3$)—CH$_2$—O	134—135 (10)	1,4470	0,9878	43	[379]
$C_6H_5CH_2OP\langle$ O—CH$_2$—CH$_2$—O	120—120,5 (4)	1,5335	1,2122	50	[382]
$C_6H_5CH_2OP\langle$ O—CH$_2$—CH$_2$—CH$_2$—O	147—148 (13—14)	1,5270	1,1873	53	[382]
$C_6H_5CH_2OP\langle$ O—CH(CH$_3$)—CH$_2$—CH$_2$—O	121,5—122 (2—3)	1,5170	1,1432	53,3	[382]

* >C<C_6H_{10} — циклогексилиден.
** При 25°.
*** d_{20}^{20}.

Циклические эфиры фосфористой кислоты типа $ArOP\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle R$, где R—алифатические, а Ar — ароматические радикалы

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход*, %	Литература
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{matrix}$	73 (0,3)	1,5342		46	[142]
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CHCH_3\\O-CH_2\end{matrix}$	121—121,5 (11)	1,5201	1,1820	52	[379]
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CHCH_2OCH_3\\O-CH_2\end{matrix}$	145,5—146 (7)	1,4768	1,2130		[383]
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CH_2\\O-CH_2\end{matrix}\rangle CH_2$	88 (0,9); 44—46**	1,5337		27	[142]
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CH_2-CH_2\\O-CH_2-CH_2\end{matrix}$	94 (0,3)	1,5361 (22°)		20	[142]
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CH_2-CH_2\\O-CH_2-CH_2\end{matrix}\rangle CH_2$	99 (0,0015)	1,5237 (17°)		13	[142]
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CH=CH\\O-CH_2-CH_2\end{matrix}\rangle CH_2$ (*цис*)	68 (0,007)	1,5240		49	[142]
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CH=CH-CH_2\\O-CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}$ (*цис*)	97 (0,04); 43—45**			37	[142]
$C_6H_5OP\langle\begin{matrix}O-CH=CH-CH_2\\O-CH_2-CH_2-CH_2\end{matrix}$ (*транс*)	84 (0,0045)	1,5330 (37°)		29	[142]

* Выходы даны по неперегнанным веществам.
** Температура плавления.

Таблица 64

Циклические эфиры пирофосфористой кислоты [403]

Формула	Т. кип., °С (мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход %
$\left(\begin{matrix}CH_2O \\ \vert \\ CH_2O\end{matrix}\!\!>P-\right)_2O$	100—101 (4)	1,4900	1,4293	40
$(C_2H_5O)_2POP<\begin{matrix}O-CH_2 \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	84—85 (2)	1,4557	1,1890	60
$(C_3H_7O)_2POP<\begin{matrix}O-CH_2 \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	93—94 (2)	1,4600	1,1446	51
$(i\text{-}C_3H_7O)_2POP<\begin{matrix}O-CH_2 \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	90—91 (2)	1,4515	1,1392	47,4
$(C_4H_9O)_2POP<\begin{matrix}O-CH_2 \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	104—105 (1)	1,4626	1,136	10,2
$(C_2H_5O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_3 \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	73—74 (3)	1,4520	1,1493	68,1
$(C_3H_7O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_3 \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	110 (2)	1,4530	1,1090	38,46
$(i\text{-}C_3H_7O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_3 \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	86—88 (3)	1,4530	1,1070	24,5
$(C_4H_9O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_3 \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	120—121 (3)	1,4550	1,080	19,6
$(C_2H_5O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_2Cl \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	110 (1—2)	1,4660	1,2470	15
$(C_3H_7O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_2Cl \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	125—129 (1—2)	1,4690	1,1990	20
$(C_4H_9O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_2Cl \\ \vert \\ O-CH_2\end{matrix}$	147—150 (3)	1,473	1,1986	23
$(C_2H_5O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_3 \\ \quad\quad >CH_2 \\ O-CH_2\end{matrix}$	113—113,5 (5)	1,4563	1,1368	53,3
$(C_3H_7O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_3 \\ \quad\quad >CH_2 \\ O-CH_2\end{matrix}$	110—111 (4)	1,4580	1,1001	56,4
$(i\text{-}C_3H_7O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_3 \\ \quad\quad >CH_2 \\ O-CH_2\end{matrix}$	98—102 (2)	1,4460	1,0645	32,7
$(C_4H_9O)_2POP<\begin{matrix}O-CH-CH_3 \\ \quad\quad >CH_2 \\ O-CH_2\end{matrix}$	152—156 (7)	1,4580	1,0663	40,1
$\left(\begin{matrix}CH_3-CHO \\ \vert \\ CH_2O\end{matrix}\!\!>P-\right)_2O$	82—83 (2—3)	1,4625	1,2772	44,5
$\left(\begin{matrix}ClCH_2-CHO \\ \vert \\ CH_2O\end{matrix}\!\!>P-\right)_2O$	144—145 (3)	1,5130	1,5126	44
$\left(\begin{matrix}CH_3-CHO \\ \vert \\ CH_2 \\ \vert \\ CH_2O\end{matrix}\!\!>P-\right)_2O$	118—120 (2)	1,4745	1,2329	34,8

Таблица 65

Циклические эфиры амидофосфористых и тиофосфористых кислот

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_0^{20}	Выход, %	Литература
$(CH_3)_2NP\Big\langle\begin{matrix}OCH_2\\ \vert\\ OCH_2\end{matrix}$	61—62 (11)	1,4730	1,1285	73	[397]
$(C_2H_5)_2NP\Big\langle\begin{matrix}OCH_2\\ \vert\\ OCH_2\end{matrix}$	66—67 (3,5)	1,4680	1,0639	65,9	[397]
$C_5H_{10}NP\Big\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	89—90 (2,5—3)	1,5040	1,1454	68,5	[397]
$(C_2H_5)_2NP\Big\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\Big\rangle CH_2$	102 (25)	1,4679 (25°)	1,0302 (25°)	86	[396]
$C_5H_{10}NP\Big\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\Big\rangle CH_2$	96—97 (4)	1,5020	1,1173	65	[397]
$(C_2H_5)_2NP\Big\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH-CH_3\end{matrix}$	110 (25)	1,4595 (25°)	1,0024 (25°)	89	[396]
$(CH_3)_2NP\Big\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \rangle CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}$	71 (13,5)	1,4650	1,0423	57,8	[397]
$(C_2H_5)_2NP\Big\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \rangle CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}$	69—70 (2)	1,4620	1,0050	55,3	[397]
$C_5H_{10}NP\Big\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \rangle CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}$	95—96 (3)	1,4930	1,0741	59,5	[397]
$C_6H_5NHP\Big\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \rangle CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}$	136—137 (2)	1,5558	1,1748	22,8	[397]
$\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\Big\rangle NP\Big\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \rangle CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}$	133—134 (3)	1,5442	1,1382	22,6	[397]
$CH_3OP\Big\langle\begin{matrix}S-CH_2\\ \vert\\ S-CH_2\end{matrix}$	97—98 (7,5)	1,6200	1,3426	59	[404]
$C_2H_5OP\Big\langle\begin{matrix}S-CH_2\\ \vert\\ S-CH_2\end{matrix}$	95—98 (5)	1,5922	1,2629	57,3	[404]
$\left[-CH_2SP\Big\langle\begin{matrix}S-CH_2\\ \vert\\ S-CH_2\end{matrix}\right]_2$	Т. пл. 130°				[404]

Таблица 66

Циклические эфиры фосфорной кислоты

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$O{-}CH{-}CH_3$ $CH_3OP<$ | $\Vert$ $O{-}CH_2$ O	114—118 (5)	1,4250	1,2734	33	[405]
$O{-}CH{-}CH_3$ $C_2H_5OP<$ | $\Vert$ $O{-}CH_2$ O	105—108 (3)	1,4265	1,2095	34	[405]
$O{-}CH{-}CH_3$ $C_3H_7OP<$ | $\Vert$ $O{-}CH_2$ O	116—118 (3)	1,4290	1,1623	34	[405]
$O{-}CH{-}CH_3$ $C_4H_9OP<$ | $\Vert$ $O{-}CH_2$ O	127—130 (3)	1,4312	1,1211	32,2	[405]
$O{-}CH{-}CH_3$ $i\text{-}C_4H_9OP<$ | $\Vert$ $O{-}CH_2$ O	122—124 (3)	1,4310	1,1331	32,2	[405]
$O{-}CH_2$ | $C_6H_5OP<$ CH_2 $\Vert$ | O $O{-}CH$ | CH_3		1,5163*	1,2507*		[405]
$O{-}CH_2$ | $C_6H_5OP<$ $CH{-}C_2H_5$ $\Vert$ | O $O{-}CH$ | C_3H_7		1,5017*	1,1539 *		[406]
$O{-}CH_2$ | $4\text{-}ClC_6H_4OP<$ CH_2 $\Vert$ | O $O{-}CH$ | CH_3		1,5228*	1,3295*		[406]
$O{-}CH_2$ | $CH_3C_6H_4OP<$ CHC_2H_5 $\Vert$ | O $O{-}CH$ | C_3H_7		1,5019*	1,1298*		[406]
$O{-}CH_2$ | $2\text{-}C_{10}H_7OP<$ CHC_2H_5 $\Vert$ | O $O{-}CH$ | C_3H_7		1,5543*	1,1814*		[406]

* При 25°.

Циклические эфиры тио- и амидотиофосфорных кислот

Формула	Т. кип., °C (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_3O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	121—123 (11)	1,4828	1,2639	41,8	[405]
$CH_3O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_2-OCH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	111—112,5 (1,5)	1,4889	1,2877		[383]
$C_2H_5O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	98—99 (3)	1,4849 (21°)	1,2737 (21°)	60	[407]
$C_2H_5O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	107—108 (6)	1,4770	1,2086	55	[405]
$C_2H_5O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_2-OCH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	121,5—122 (2)	1,4790	1,2359		[383]
$C_3H_7O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	110—112 (5)	1,4741	1,1696	61	[405]
$i\text{-}C_3H_7O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	104—106 (3)	1,4750	1,1734	38	[405]
$C_4H_9O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	114—116 (3)	1,4730	1,1435	52,4	[405]
$i\text{-}C_4H_9O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	112—115 (3)	1,4720	1,1386	38	[407]
$C_6H_{13}O\underset{\underset{S}{\parallel}}{P}\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ \vert\\ O-CH_2\end{matrix}$	118,5—119 (0,15)	1,4725	1,0891		[379]
$C_6H_5-\underset{\underset{O}{\vert}}{C}-\underset{\underset{O}{\vert}}{C}-C_6H_5$ (O, O) $\diagdown\diagup$ $S=POCH_3$ *	115,5—116,2**			72,7	[390]

Таблица 67 (окончание)

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$\rangle C—C\langle$ * O O $S{=}POC_2H_5$	65—66**				[390]
$\rangle C—C\langle$ * O O $S{=}POC_3H_7$	50—52**				[390]
$(C_2H_5)_2NP(S)\langle O—CH_2, O—CH_2\rangle$	133—134,5 (3)	1,5050	1,1825		[397]

* $\rangle C\langle$ (кольцо) —циклогексилиден.

** Температура плавления.

Таблица 68

Циклические эфиры алкил- и арилфосфиновых кислот

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_3P(O)\langle O—CH_2, O—CH_2\rangle$	104—105 (3)	1,4470	1,3219	30	[401]
$CH_3P(O)\langle O—(CH_2)_2, O—(CH_2)_2\rangle O$	105—107 (3) (с разложением)	1,4644	1,3250	13,9	[401]
$CH_3P(O)\langle O—CH—CH_3, O—CH_2\rangle$	137 (10)	1,4431	1,2381		[408]
$CH_3P(O)\langle O—CH_2, O—CH_2\rangle CH_2$	110—112 (3); 98—99*			60,5	[401]
$CH_3P(O)\langle O—CH_2—CH_2, O—CH_2—CH_2\rangle$	97—99 (3); 67,5—69*	1,4623 Вещество переохлаждено	1,226	42,4	[401]
$CH_3P(O)\langle O—CH_2, O—CH(CH_3)\rangle CH_2$	71 (0,25); 40*			69,7	[272]

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$CH_3P(O)[O-CH(CH_3)-CH(CH_3)-O]$	93 (0,35); 43—45*			75,5	[399]
$CH_3P(O)[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O]$	118—120 (4) (с разложением)	1,4652	1,1519	3—5	[401]
$CH_3P(O)[O-CH(CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-O]$	99 (0,85)			87	[272]
$CH_3P(O)[O-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-O]$	73—76 (0,2)	1,4525 (25°)	1,105 (25°)	64,6	[399]
$ClCH_2P(O)[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O]$	118—119 (3); 67—68*			42	[401]
$C_2H_5P(O)[O-CH(CH_3)-CH_2-O]$	143,5—144,5(12)	1,4444	1,1941		[408]
$C_2H_5P(O)[O-CH(OCH_3)-CH_2-O]$	140—141 (3)				[383]
$CH_3COP(O)[O-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-O]$	142—143 (3,5—4)	1,4555	1,2574	47,3	[381]
$C_4H_9P(O)[O-CH(CH_3)-CH_2-O]$	121,5—123(0,22)	1,4482	1,1300		[408]
$C_4H_9P(O)[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O]$	120—122 (5)	1,4627	1,1073	28,9	[401]
$C_6H_5CH_2P(O)[O-CH_2-CH_2-O]$	123*			45,3	[382]
$C_6H_5CH_2P(O)[O-CH(CH_3)-CH_2-O]$	122—122,5*				[408]
$C_6H_5CH_2P(O)[O-CH(CH_2Cl)-CH_2-O]$	94—95*				[383]

Формула	Т. кип., ° С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$C_6H_5CH_2P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH-CH_2OCH_3\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	88—89*				[383]
$C_6H_5CH_2P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH-CH_2OC_2H_5\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	198—199 (2)				[383]
$C_6H_5CH_2P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$	138*			30,3	[382]
$C_6H_5CH_2P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ O-CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$	120—121*			21	[381]
$C_6H_5CH_2P(O)\left\langle\begin{matrix}O-C(CH_3)_2\\ O-C(CH_3)_2\end{matrix}\right.$	115—116,3*			90	[384]
$C_6H_5COP(O)\left\langle\begin{matrix}O-C(CH_3)_2\\ O-C(CH_3)_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$	90—91*				[384]
$(C_6H_5)_3CP(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	203—204*			27	[382]
$(C_6H_5)_3CP(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$	228—229*			37	[382]
$(C_6H_5)_3P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ O-CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$	192—193*				[381]
$(C_6H_5)_3P(O)\left\langle\begin{matrix}O-C(CH_3)_2\\ O-C(CH_3)_2\end{matrix}\right.$	231—231,5*				[384]
$C_6H_5P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\right.$	119—122 (3); 58—59*			18,4	[401]
$C_6H_5P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH_2\\ O-CH_2\end{matrix}\right\rangle CH_2$	212—214 (7,5)			67	[409]
$C_6H_5P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH_2-CH_2\\ O-CH_2-CH_2\end{matrix}\right.$	125—127 (3) (с разложением); 76—77,5*				[401]
$C_6H_5P(O)\left\langle\begin{matrix}O-CH-CH_3\\ O-CH-CH_3\end{matrix}\right.$	210—215 (15)			78,6	[409]

* Температура плавления.

ПРЕДЕЛЬНЫЕ ДИЭФИРЫ АЛКИЛ- И АРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ $RPO(OR')_2$

Многие (хотя и не все) синтезы непредельных эфиров фосфиновых кислот (см. стр. 28—30, 35, 36) были разработаны по аналогии с синтезами соответствующих предельных соединений общего вида $RPO(OR')_2$, где R и R'— предельные алкилы или арилы. Разница в данном случае состоит в том, что в реакции вводятся насыщенные исходные вещества: хлорангидриды фосфиновых кислот, спирты, галоидные алкилы и т. д. Поскольку методы синтеза этого класса соединений, равно как и сами соединения, имеющие практическое значение для приготовления фосфорорганических полимеров, хорошо известны и подробно описаны в монографии Косолапова [2], мы не излагаем этого материала.

АМИДЫ КИСЛОТ ФОСФОРА (ДИ- И ТРИАМИДЫ, МОНО, ДИ- И ТРИЭТИЛЕНИМИДЫ ФОСФОРИСТОЙ, ФОСФОРНОЙ, АМИДО- И ТИОФОСФОРНЫХ АЛКИЛ- И АРИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ)

В качестве исходных веществ для получения высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений представляют интерес многочисленные незамещенные или монозамещенные (у каждого атома азота) ди- и триамиды кислот фосфора общего вида

$$R-P(=X)(NHR')(NHR'') \quad \text{или} \quad X=P(NHR)(NHR')(NHR''),$$

где X = O или S, а также соединения, содержащие от одного до трех этилениминных колец, т. е.

$$RR'P(=X)-N\langle(CH_2)_2, \quad R-P(=X)\left[N\langle(CH_2)_2\right]_2 \quad \text{и} \quad X=P\left[N\langle(CH_2)_2\right]_3,$$

где X = O или S.

Методы синтеза таких соединений и их физические свойства были описаны ранее (на стр. 25) на примерах амидов непредельных фосфиновых кислот.

Эфиры кислот фосфора, содержащие незамещенные аминогруппы, получены Соколовским и Завлиным [410] взаимодействием хлорангидридов соответствующих кислот с алканоламинами, например:

$$CH_3POCl_2 + 2HOCH_2CH_2NH_2 \rightarrow CH_3PO(OCH_2CH_2NH_2\cdot HCl)_2 \xrightarrow{2C_2H_5ONa}$$
$$\rightarrow CH_3PO(OCH_2CH_2NH_2)_2 + 2NaCl + 2C_2H_5OH.$$

Этиленимид дипропилфосфорной кислоты $(C_3H_7O)_2P(=O)-N\langle(CH_2)_2$ [411]

$$(C_3H_7O)_2POCl + (CH_2)_2\rangle NH + N(C_2H_5)_3 \rightarrow (C_3H_7O)_2PO\left[N\langle(CH_2)_2\right] + N(C_2H_5)_3\cdot HCl$$

Раствор 31,4 *г* (0,157 моля) хлорангидрида дипропилфосфорной кислоты в 50 *мл* сухого бензола прибавляли по каплям к раствору 6,75 *г* (0,157 моля) этиленимина и 15,8 *г* (0,157 моля) триэтиламина в бензоле в течение 40 мин. при температуре от —5 до +5°. После этого смесь перемешивали 1,5—2 часа при комнатной температуре, а затем нагревали в течение 1 часа при 40—50°. Все указанные процедуры осуществляли при сильном перемешивании реагентов проволочной (нихромовой) мешалкой. После охлаждения до комнатной температуры солянокислый триэтиламин отфильтровывали, два раза промывали сухим бензолом, высушивали и взвешивали. Получали 20 *г* веще-

ства (94% от теорет.). Бензол от фильтрата отгоняли под вакуумом. Из остатка после двух перегонок получали 25 г (76% от теорет.) чистого этиленимида дипропилфосфорной кислоты; т. кип. 127—128° (10 мм); n_D^{20} 1,4382; d_4^{20} 1,0584.

Свойства ди- и триамидов, моно-, ди- и триэтиленимидов кислот фосфора приведены в табл. 69—78.

Таблица 69

Диамиды фосфорной кислоты типа $ROP(O)(NHR')(NHR'')$

Формула	Т.пл., °С	Литература
$C_2H_5OPO(NH_2)_2$*	110	[412]
$C_6H_5OPO(NH_2)_2$**	185	[412]
4-трет.$C_5H_{11}C_6H_4OPO(NH_2)_2$	160	[413]
2-$C_6H_5C_6H_4OPO(NH_2)_2$	151	[413]
$C_2H_5OP(O)(NH_2)(NHC_6H_5)$	127	[413]
$C_2H_5OP(O)(NH_2)(NHC_6H_4CH_3$-4)	125	[413]
$C_6H_5OPO(NHCH_3)_2$	103—105	[414]
$C_2H_5OPO(NHC_3H_7)_2$	108	[414]
$C_2H_5OPO(NHC_4H_9$-$i)_2$	123	[414]
$C_6H_5OPO(NHC_6H_{11}$-цикло$)_2$	124—125	[415]
$C_6H_5OPO(NHCH_2C_6H_5)_2$	114	[414[
$C_2H_5OPO(NHC_6H_5)_2$	114	[414]
$[CH_2OPO(NHC_6H_5)_2]_2$	180	[415]
$C_6H_5OPO(NHC_6H_5)_2$	179—180	[414]
4-$ClC_6H_4OPO(NHC_6H_5)_2$	167—168	[414]
2-$C_6H_5OOCC_6H_4OPO(NHC_6H_5)_2$	174—175	[414]
4-$NO_2C_6H_4COOCH_2CHOHCH_2OPO(NHC_6H_5)_2$	220	[414]
2-$C_6H_4O_2[PO(NHC_6H_5)_2]_2$	192	[414]
$C_6H_5OPO(NHC_6H_3Cl_2$-2,4$)_2$	227	[414]
$CH_3OPO(NHC_6H_4OOCCH_3$-2$)_2$	174	[415]
$C_2H_5OP(O)(NHC_6H_5)(NHC_6H_4CH_3$-4)	116—117	[415[
$C_6H_5OP(O)(NHC_6H_5)(NHC_6H_4CH_3$-4)	136—137	[415]
$C_2H_5OPO(NHC_6H_4CH_3$-2$)_2$	115	[414]
$C_2H_5OPO(NHC_6H_4CH_3$-4$)_2$	108	[415]
$C_6H_5OPO(NHC_6H_4CH_3$-2$)_2$	157,5	[415]
$C_6H_5OPO(NHC_6H_4CH_3$-4$)_2$	147—148	[415]
2-$C_6H_5OOCC_6H_4OPO(NHC_6H_4CH_3-2)_2$	146	[415]
$C_6H_5OPO[NHC_6H_3(Br)CH_3$-2,4$]_2$	221	[415]

* Выход 93%.
** Выход 96%.

Этиленимиды фосфористой и фосфорной кислот типов

$$(RO)_2PN\left<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right., \quad (RO)_2P(O)N\left<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right. \text{ и } ROPO\left(N\left<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right.\right)_2$$

Формула	Т. кип., °С	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
$(C_2H_5O)_2PN\left<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right.$	57,5—58,5 (10)	1,4458	1,0070	63,5	[411]
$(RO)_2P(O)N\left<\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right.$					
R					
CH_3—	99,5—100 (10)	1,4375	1,2212	73,5	[411]
C_2H_5—	108,5 (9,5)	1,4362	1,1148	82	[411]
C_3H_7—	127—128 (10)	1,4382	1,0584	76	[411]
i-C_3H_7—	112—113 (12)	1,4310	1,0439	74	[411]
C_4H_9—	146—147 (11)	1,4407	1,0260	87,5	[411]
i-C_4H_9—	135,5—136 (10,5)	1,4367	1,0174	83	[411]
i-C_5H_{11}—	155,5—156,5 (10,5)	1,4415	1,0004	81	[411]
$ROPO\left[N\left<\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.\right]_2$					
R					
C_2H_5—	95—97 (1,3—1,4)			85	[416]
$ClCH_2CH_2$—	106—107 (0,8)			95	[416]
C_4H_9—	116—118 (1—1,2)			97	[416]
C_8H_{17}—	117—119 (0,2—0,24)				[417]
C_6H_5—	Неперегоняющееся масло			95	[416]
$(CH_3)_2C_6H_3$—	То же			98	[416]
2-$C_{10}H_7$—	Т. пл. 69—70°			92—93	[416]

Диамиды амидофосфорных кислот типа $\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!NP(O)\!<\!\begin{matrix} NHR'' \\ NHR''' \end{matrix}$

Формула	Т. пл., °С	Выход, %	Литература
$(CH_3)_2NPO(NH_2)_2$	119	95	[412]
$(C_2H_5)_2NPO(NH_2)_2$	81	86	[412]
$C_4H_9NHPO(NH_2)_2$	110 (не резко)	79	[412]
$RPO(NHC_6H_5)_2$			
R			
$(CH_3)_2N—$	196		[418]
$C_2H_5NH—$	147		[419]
$CHCl_2CONH—$	219—220		[419]
$CCl_3CONH—$	194—195		[419]
$C_3H_7NH—$	146		[419]
$(C_2H_5)_2N—$	150		[418]
i-$C_4H_9NH—$	207		[419]
i-$C_5H_{11}NH—$	117		[418]
$(C_3H_7)_2N—$	220		[418]
$(i$-$C_4H_9)_2N—$	202		[418]
2,4-$Br_2C_6H_3NH—$	228		[419]
3-$NO_2—C_6H_4NH—$	177		[419]
4-$NO_2—C_6H_4NH—$	242		[419]
$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!N—$	192		[418]
2-$CH_3C_6H_4NH—$	175		[419]
4-$CH_3C_6H_4NH—$	168		[419]
$(C_6H_5)_2N—$	232		[418]

Таблица 72

Диэтиленимиды амидофосфорных кислот типа $\overset{R}{\underset{R'}{>}}NPO\left(N\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right)_2$.

Триэтиленимидфосфат $PO\left(N\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right)_3$ **и его производные**

Формула	Т. пл., °С	Выход, %	Литература
$RPO\left[N\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\right]_2$			
R			
$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}>N-$	90—91 (0,3)*; 51,5	90—91	[420]
$(C_2H_5)_2N-$	98—100 (1)*	92	[420]
$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>N-$ **	103—104 (0,4—0,5)*; 41—42	93—94	[421] [416]
$(C_4H_9)_2N-$	78—79		[422]
$(C_8H_{17})_2N-$	168 (0,3)*		[422]
C_6H_5NH-	141—143	78,2	[423]
$4\text{-}ClC_6H_4NH-$	171—172	65,3	[423]
$2,4\text{-}Cl_2C_6H_3NH-$	156—158	66,6	[423]
$2,4,6\text{-}Cl_3C_6H_2NH-$	161—163	65	[423]
$4\text{-}NO_2C_6H_4NH-$	168—170	72,3	[423]
$4\text{-}CH_3C_6H_4NH-$	132—134	95,4	[423]
$\overset{CH_3}{\underset{C_6H_5}{>}}N-$	83,5—84		[416]
$\overset{C_2H_5}{\underset{C_6H_5}{>}}N-$	86—87	85	[416]
$OP\left[N\begin{matrix}CH_2\\|\\CH-CH_3\end{matrix}\right]_3$	90—92 (0,15—0,3)*		[424]

* Температура кипения в °С (*мм*).

** n_D^{20} 1,5020.

Таблица 73

Триамиды фосфорной кислоты типа $PO(NHR)_3$

R	Т. пл., °C	Выход, %	Литература
H—	Разлагается при 150° с выделением аммиака (в высоком вакууме разложение начинается с 80°)	80 94	[425] [412]
$—C_3H_7$	Масло		[415]
—*i*-C_4H_9	46—47		[415]
—*i*-C_5H_{11}	Неперегоняющаяся жидкость		[415]
— *цикло*-C_6H_{11}	245—246 (разлагается)	72	[426]
$—C_{12}H_{25}$	75		[415]
$—CH_2C_6H_5$	98—99 (разлагается); 250	42,2	[426]
$—C_6H_5$	211—214 (слегка разлагается)	82	[426]
$—C_6H_4Cl$-4	248—250		[427]
$—C_6H_3Cl$-4-NO_2-2(или-3)	249		[427]
$—C_6H_3Br_2$-2,4 (?)	252—253		[427]
$—C_6H_4OC_2H_5$-4	172—173 (разлагается); 250	55,6	[426]
$—C_6H_3NO_2(OC_6H_5)$-2,4	126		[427]
$—C_6H_4CH_3$-2	229—230 (разлагается)	55	[426]
$—C_6H_4CH_3$-4	198—199 (слегка разлагается); 250	87,5	[426]
$—C_6H_3(Br)CH_3$-2 *	253		[427]
$—C_6H_3(Br)CH_3$-2,4	268		[427]
$—C_6H_3(Br)CH_3$-4 *	221; 222		[427]
$—C_6H_3(NO_2)CH_3$-4 *	247		[427]
$—C_6H_3(CH_3)_2$-2,4	255; 198		[427]
$—C_6H_3(CH_3)_2$-2,5	247		[427]
$—C_6H_3(CH_3)_2$-3,4	183		[427]
$—C_6H_2(CH_3)_3$-2,4,5	217		[427]
$—C_{10}H_7$-1	216		[427]
$—C_{10}H_7$-2	170		[427]

* Положение брома и нитрогруппы точно не установлено.

Таблица 74

Диамиды тиофосфорных кислот типа $ROP(S)(NHR')(NHR'')$

Формула	Т. пл., °C	n_D^{35}	d	Литература
$C_6H_5OPS(NH_2)_2$	119			[413]
$4\text{-}CH_3C_6H_4OPS(NH_2)_2$	84			[413]
$2\text{-}C_{10}H_7OPS(NH_2)_2$	176			[413]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(S)(NH_2)(NHC_2H_5)$	87—93			[428]
$4\text{-}NO_2C_6H_4OP(S)(NH_2)(NHC_2H_5)$		1,5039	1,15 (24°)	[429]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(S)(NH_2)(NHC_3H_7\text{-}i)$	60—73			[428]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(S)(NHCH_3)(NHC_2H_5)$		1,5354	1,28 (30)	[428]
$2,4,6\text{-}Cl_3C_6H_2OP(S)(NHCH_3)(NHC_2H_5)$		1,5432	1,31 (32)	[428]
$4\text{-}NO_2C_6H_4OP(S)(NHCH_3)(NHC_2H_5)$		1,5000	1,01 (23)	[429]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(S)(NH_2)(NHC_4H_9)$		1,5780 (29,5°)	1,364 (29)	[428]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(S)(NHCH_3)(NHC_3H_7\text{-}i)$		1,5049	1,17 (23)	[428]
$4\text{-}NO_2C_6H_4OP(S)(NHCH_3)(NHC_3H_7\text{-}i)$		1,5824	1,07 (25)	[429]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OPS(NHC_2H_5)_2$		1,5256	2,30 (23)	[428]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(S)(NHC_2H_5)(NHC_4H_9)$		1,5610	1,22 (27)	[428]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OPS(NHC_3H_7)_2$		1,5642	1,348 (35)	[428]
$2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(S)(NHCH_3)(NH\text{—}C_6H_{11}\text{-}цикло)$		1,5193	1,11 (23)	[428]

Формула	Т. пл., °С	n_D^{35}	d	Литература
4-$NO_2C_6H_4OP(S)(NHCH_3)(NHC_6H_{11}$-*цикло*)		1,5441	1,101 (25)	[429]
2,4,5-$Cl_3C_6H_2OP(S)(NHC_2H_5)(NHC_6H_{11}$-*цикло*)		1,5390	1,27 (30)	[428]
2,4,6-$Cl_3C_6H_2OP(S)(NHC_2H_5)(NHC_6H_{11}$-*цикло*)		1,5360	1,26 (32)	[428]
2,3,4,6-$Cl_4C_6HOP(S)(NHC_2H_5)(NHC_6H_{11}$-*цикло*)		1,5413	1,26 (26)	[428]
$C_6Cl_5OP(S)(NHC_2H_5)(NHC_6H_{11}$-*цикло*)		1,5635	1,40 (27)	[428]
2,4,6-$Br_3C_6H_2OP(S)(NHC_2H_5)(NHC_6H_{11}$-*цикло*)		1,5379	1,32 (26)	[428]
2,4,5-$Cl_3C_6H_2OPS(NHC_4H_9)_2$		1,5435	1,26 (80)	[428]
2,4,5-$Cl_3C_6H_2OP(S)(NHC_4H_9)(NHC_6H_{11}$-*цикло*)		1,5148	1,13 (31)	[428]
2,4,5-$Cl_3C_6H_2OP(S)(NH_2)(NHC_{12}H_{25})$		1,5405	1,32 (24)	[428]
2,4,5-$Cl_3C_6H_3OP(S)(NHC_2H_5)(NHC_{12}H_{25})$		1,5223	1,12 (27)	[428]
2,4,5-$Cl_3C_6H_2OPS(NHC_{12}H_{25})_2$			1,41 (35)	[428]
2,4,5-$Cl_3C_6H_2OP(S)(NHC_2H_5)(NHCH_2C_6H_5)$	74—77 (после затвердевания)	1,5652	1,24 (28)	[428]
$C_6H_5OPS(NHCH_2C_6H_5)_2$	73			[414]
2-$NO_2C_6H_4OP(S)(NH_2)(NHC_6H_5)$	81—83			[429]
$C_6H_5OPS(NHC_6H_5)_2$	126			[414]

Таблица 75

Диамиды амидотиофосфорных кислот типов

$$R R' N P(=S)(NHR'')(NHR''')$$ и $$(C_2H_5)_2NPS\left[N\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right]_2$$

Формула	Т. пл., °С	Выход, %	Литература
$(CH_3)_2NPS(NH_2)_2$	107	89	[412]
$(C_2H_5)_2NPS(NH_2)_2$	64	93	[412[
$C_4H_9NHPS(NH_2)_2$	54	90	[412]
$(C_2H_5)_2NP(=S)\left[N\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right]_2$	86—87 (0,8) *		[430]
$C_2H_5NHPS(NHC_4H_9)_2$	48,5		[419]
$(CH_3)_2NPS(NHC_6H_5)_2$	209—210		[418]
$C_2H_5NHPS(NHC_6H_5)_2$	106		[419]
$C_3H_7NHPS(NHC_6H_5)_2$	116		[419]
$(C_2H_5)_2NPS(NHC_6H_5)_2$	192		[418]
i-$C_4H_9NHPS(NHC_6H_5)_2$	118		[418]
$C_5H_{10}NPS(NHC_6H_5)_2$	199		[418]
$(C_3H_7)_2NPS(NHC_6H_5)_2$	145		[418]
$(i$-$C_5H_{11})_2NPS(NHC_6H_5)_2$	141		[418]
$(C_2H_5)(C_6H_5)NPS(NHC_6H_5)_2$	140		[418]
$C_2H_5NHPS(NHC_6H_4CH_3$-$4)_2$	140		[419]
$(C_2H_5)_2NPS(NHC_6H_4CH_3$-$4)_2$	166—167		[418]
i-$C_4H_9NHPS(NHC_6H_4CH_3$-$4)_2$	152		[419]
$C_5H_{10}NPS(NHC_6H_4CH_3$-$4)_2$	190		[418]
i-$C_5H_{11}NHPS(NHC_6H_4CH_3$-$4)_2$	129		[419]
$(C_2H_5)(C_6H_5)NPS(NHC_6H_4CH_3$-$4)_2$	158		[418]

* Температура кипения в °С (*мм*).

Таблица 76

Триамиды тионфосфорной кислоты типа $PS(NHR)_3$

R	Т. пл., °С	Выход, %	Литература
—H	Разлагается при 100° в высоком вакууме с выделением аммиака	90 96	[425] [412]
$—C_2H_5$	68		[415]
$—C_3H_7$	73—74	10	[431]
$—C_4H_9$	54		[432]
—i-C_4H_9	78—78,5		[415]
—i-C_5H_{11}	Неперегоняющаяся жидкость		[415]
—*цикло*-C_6H_{11}	143,5—144	89,6	[426]
$—CH_2C_6H_5$	125—126	43	[431]
$—C_6H_5$	153—154	50	[431]
$—C_6H_4Cl$-4	225—226	97	[431]
$—C_6H_4OC_2H_5$-4	152		[427]
$—C_6H_4CH_3$-2	134,5		[427]
$—C_6H_4CH_3$-4	185—186		[427]
$PS\left[N\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right]_3$	51,5		[430]

Таблица 77

Диамиды фосфиновых кислот типа $RP(=O)\begin{smallmatrix}NHR'\\NHR''\end{smallmatrix}$

Формула	Т. пл., °С	Выход, %	Литература
$RPO(NH_2)_2$			
R			
CH_3—	128—129	73,5	[433]
C_2H_5—	180—185		[57]
C_4H_9—	170—175		[57]
C_6H_5—	189		[434]
4-BrC_6H_4—	202		[434]
4-$NH_2C_6H_4$—	224		[434]
4-$CH_3C_6H_4$—	209		[435]
$C_2H_5PO(NHCH_3)_2$	Масло		[57]
$RPO(NHC_6H_5)_2$			
R			
$ClCH_2CH_2$—	169—170		[434]
$BrCH_2CH_2$—	169—170		[434]
C_6H_5—	211,5	40,3	[436]
4-$CH_3OC_6H_4$—	210	18,1	[436]
4-$C_6H_5NHC_6H_4$—	242		[434]
2-$CH_3C_6H_4$—	234 230,5		[336] [436]
4-$CH_3C_6H_4$—	207,5—208,5	21,7	[436]
2,4,5-$(CH_3)_3C_6H_2$—	197		[435]
$(C_6H_5CH_2)_2CHC_6H_4$—	196		[435]
$C_6H_5P(=O)\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_4CH_3\text{-}4\end{smallmatrix}$	200		[434]
4-$CH_3C_6H_4P(=O)\begin{smallmatrix}NHC_6H_5\\NHC_6H_4CH_3\text{-}4\end{smallmatrix}$	220		[435]
$C_6H_5PO(NHC_6H_4CH_3\text{-}4)_2$	221		[434]
4-$CH_3C_6H_4PO(NHC_6H_5CH_3\text{-}4)_2$	237		[435]

Таблица 78

Диэтиленимиды фосфиновых кислот типа $RPO\left(N\begin{smallmatrix}CH_2\\|\\CH_2\end{smallmatrix}\right)_2$ [59]

R	Т. пл., °С
C_2H_5—	76—80 (0,8) *
цикло-C_6H_{11}—	64—66
C_6H_5—	75—76,5; 117—120 (0,2) *
4-ClC_6H_4—	Кристаллическая масса
4-$CH_3C_6H_4$—	56—57
2-$C_{10}H_7$—	93—94

* Температура кипения в °С (*мм*).

ФОСФОНИТРИЛХЛОРИД

Открытые более ста лет назад фосфонитрилхлориды имели долгое время только препаративное значение.

Однако в последние годы началось интенсивное изучение этих веществ, так как выяснилось, что, используя их, можно получать интересные и, видимо, весьма перспективные, негорючие и термостойкие, полимеры с неорганическим скелетом, полезные добавки к смазочным маслам, улучшенные керамические и полукерамические изделия и т. д.

Известно, что исходным веществом для получения полифосфонитрилхлорида служит смесь три- и тетрамеров этого соединения (мономер и димер до сих пор не выделены). Учитывая это и принимая во внимание тесную связь и превращаемость высокомолекулярных и низкомолекулярных производных фосфонитрилхлорида друг в друга, целесообразно будет поместить сведения о фосфонитрилхлориде во второй части («Высокомолекулярные фосфорорганические соединения»).

ГЛАВА III

РЕФРАКЦИИ НЕКОТОРЫХ АТОМНЫХ ГРУПП ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В заключение первого раздела приводятся рефракции некоторых часто встречающихся атомных групп (для желтой линии натрия) ряда фосфорорганических соединений. Рефракции рассчитаны на основании инкрементов Эйзенлора (для углерода, водорода, кислорода, хлора и двойной связи), а также данных Кабачника [437], Разумова и Мухачевой [438], Джонса, Дэвиса и Дайка [439], Косолапова и Ватсона [440], Кабачника и Шепелевой [441] (для фосфора в различных фосфорорганических соединениях) (см. табл. 79 и 79а).

Таблица 79

Рефракции атома фосфора

Атом P в соединениях	R_D	Литература
Эфиры и эфирогалоидангидриды фосфористой кислоты .	7,04	[437]
Эфиры и галоидангидриды алкилфосфинистых кислот .	7,74	[438]
Эфиры и галоидангидриды диалкилфосфинистых кислот	8,44	[438]
Триалкилфосфины	9,14	[439]
Диалкиларилфосфины	9,8—10	[439]
Эфиры и эфирогалоидангидриды фосфорной кислоты . .	3,75	[437]
Эфиры и галоидангидриды алкилфосфиновых кислот . .	4,27	[437]
Эфиры и галоидангидриды диалкилфосфиновых кислот	{4,79 {4,85	[440] [441]

Таблица 79а

Рефракции некоторых атомных групп

Атомные группы	R_D	Атомные группы	R_D
$CH_2<$	4,618	i-C_4H_9—	19,572
CH_3—	5,718	втор. C_4H_9—	19,572
$CH_2=CH$—	9,869	C_5H_{11}—	24,190
C_2H_5—	10,336	C_6H_{13}—	28,808
$CH_2=CHCH_2$—	14,487	C_7H_{15}—	33,426
C_3H_7—	14,954	C_8H_{17}	38,044
i-C_3H_7—	14,954	C_6H_5-(фенил)	25,207
C_4H_9—	19,572	$CH_2=CHO$—	11,512
		$CH_2=CHCH_2O$—	16,130

Атомные группы	Соединения	R_D
$P(-O-)_3$	Производные фосфористой кислоты	11,969
$(-O)_2P-Cl$		16,662
$-O-P(Cl)_2$		21,355
$-O-P(=O)(O)(O)$	Производные фосфорной кислоты	10,890
$(-O)_2P(=O)-Cl$		15,583
$-O-P(=O)(Cl)_2$		20,276
$CH_2{=}CHCH_2OP(=O)(O-)_2$		25,377
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)-$		39,864
$CH_2{=}CHOP(=O)(O-)_2$		20,759
$-P(=O)(O-)_2$	Производные алкил-(или арил-)фосфиновых кислот	9,767
$-P(=O)(Cl)_2$		19,153
$CH_2{=}CHP(=O)(O-)_2$		19,636
$CH_2{=}CHCH_2P(=O)(O-)_2$		24,254
$(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(=O)-$		38,741

Таблица 79а (окончание)

Атомные группы	Соединения	R_D
$>P(=O)-O-$	Производные диалкил-(или алкарил-)фосфиновых кислот	8,644
$>P(=O)OCH=CH_2$		18,513
$>P(=O)OCH_2CH=CH_2$		23,131

Часть вторая

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

При помощи реакций полимеризации, сополимеризации, поликонденсации, полипереэтерификации и т. д. фосфорорганические мономеры, описанные в первой части, могут быть превращены в фосфорорганические высокомолекулярные соединения различных типов.

Работа над систематизацией методов синтеза и свойств высокомолекулярных фосфорорганических соединений заключает в себе некоторые трудности.

Как известно, достижение воспроизводимых результатов в макромолекулярной химии является гораздо более сложной задачей, чем в области низкомолекулярных соединений. В данном случае это усугубляется тем, что фактический материал (в значительной степени патентный), касающийся получения и свойств фосфорорганических полимеров, по своему объему значительно уступает вполне проверенным и многократно подтвержденным сведениям по «чисто органическим» полимерам, сополимерам, полиэфирам и т. д. Поэтому мы иногда сталкиваемся с не вполне ясными, не совпадающими и даже противоречивыми результатами, которые не всегда можно критически оценить с полной компетентностью.

Переходя к изложению материала второго раздела, отметим, что прописей получения высокомолекулярных фосфорорганических соединений в нем не содержится (в отличие от первого раздела, в котором приводится ряд синтезов конкретных мономеров), поскольку условия приготовления этих веществ приводятся в таблицах.

ГЛАВА IV

КАРБОЦЕПНЫЕ И ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

Полимеры и сополимеры аллиловых эфиров кислот фосфора

Одним из наиболее интересных и важных свойств непредельных эфиров кислот фосфора является их способность к полимеризации. Первые же исследования, проведенные в 40-х годах Тоем и сотрудниками (фирма Victor Chemical Works) и посвященные полимеризационной способности аллиловых и металлиловых эфиров арилфосфиновых кислот, показали, что эти вещества, устойчивые при хранении, при нагревании в присутствии перекисных соединений превращаются в прозрачные, огнестойкие, стеклообразные полимеры, нерастворимые в органических растворителях [442—444].

Интерес к высококачественным органическим стеклам общеизвестен. Поэтому, немедленно вслед за публикацией таких исследований, началась интенсивная разработка этого раздела фосфорорганической химии. За несколько лет был опубликован ряд патентных и журнальных сообщений, посвященных синтезам, полимеризации и сополимеризации аллиловых и замещенных аллиловых эфиров различных кислот фосфора, а также изучению свойств и применения высокомолекулярных соединений на основе этих эфиров.

Методы синтеза исходных соединений были описаны выше. Исследование полимеризационной способности этих веществ дало весьма интересный, хотя далеко не исчерпывающий и не бесспорный материал. В настоящее время можно считать вполне установленным, что эфиры кислот фосфора, имеющие одну аллильную группу, либо вообще неспособны к полимеризации, либо могут образовывать только низкомолекулярные продукты — возможно димеры [101, 105, 186, 250]. Аналогичная картина наблюдается и у других аллильных производных: общеизвестна, например, слабая склонность к полимеризации аллилацетата [445].

Эфиры, содержащие две и более аллильных групп, часто легко полимеризуются, давая трехмерные полимеры [101, 105, 184—186, 250].

Той, Браун и Купер показали [184—186], что на полимеризационную способность аллиловых (и металлиловых) эфиров кислот фосфора влияют следующие факторы:

а) размер заместителей при атоме фосфора;

б) электрический характер этих заместителей;

в) наличие или отсутствие ингибирующих групп в молекуле эфира.

Действительно, в ряду полимеров диаллиловых эфиров однотипных алкилфосфиновых кислот общего вида $RPO(OCH_2CH = CH_2)_2$, где $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, i\text{-}C_3H_7, C_4H_9$, только первый член этого ряда, у которого замещающая группа при фосфоре наименьшая, образует твердый стеклообразный полимер [186]. Другие эфиры, по мере увеличения размеров заместителей при фосфоре, полимеризуются в высокомолекулярные соединения с постепенно понижающейся твердостью от умеренно твердых до гелеобразных веществ [186].

Влияние полярности заместителя, по Тою и Куперу, проявляется в том, что стеклообразные полимеры могут образовываться лишь тогда, когда в диаллиловых эфирах при фосфоре находится заместитель более электроотрицательный, чем метил: например, изобутенил [186], арилы [184—186], бензил [186], феноксигруппа [186]. Если же электроотрицательность заместителя меньше, чем у метила, или примерно одинакова с ним, то твердость полимеров будет значительно меньше: так, полимер диаллилового эфира изобутилфосфиновой кислоты резиноподобен, а соответствующий эфир изобутенилфосфиновой кислоты является органическим стеклом.

Некоторые атомы или группы атомов в аллиловых эфирах кислот фосфора ингибируют полимеризацию, позволяя в лучшем случае получать густые сиропы или масла, но не твердые полимеры. Такими атомами или их группами являются: сера в диаллилфенилтиофосфинате, изооктенил- и диалкиламидогруппы, азот, находящийся между фосфором и аллильными группами, а также трехвалентный фосфор (в триаллилфосфите) [173]. Если ингибирующее действие серы на полимеризацию, вызываемое инициаторами перекисного типа, известно давно, то аналогичное влияние амидогруппы в непредельных эфирах кислот фосфора сравнительно недавно описано Тоем и Купером [186] и подтверждено Кеннеди и сотрудниками [173]. Контрольные исследования (полимеризация диаллиловых эфиров фенилфосфиновой и фталевой кислот в присутствии ряда соединений, имеющих фосфорамидную группировку) показали, что пониженная полимеризационная способность диаллиловых эфиров кислот фосфора, имеющих амидогруппы, является закономерностью [186]. Укажем, что Кеннеди и Фикен все же получили высокомолекулярные фосфорсодержащие соединения, отвечающие по составу указанным выше веществам, обрабатывая заранее приготовленные полимеры диаллилфосфористой кислоты диэтиламином и четыреххлористым углеродом [277]:

$$[HPO(OCH_2CH = CH_2)_2]_n + 2n(C_2H_5)_2NH + nCCl_4 \rightarrow$$
$$[(C_2H_5)_2NPO(OCH_2CH = CH_2)_2]_n + n(C_2H_5)_2NH \cdot HCl + nCHCl_3,$$

или основаниями Шиффа [277]:

$$[HPO(OCH_2 = CH_2)_2]_n + n(CH_3CH = NC_2H_5) \rightarrow$$
$$\rightarrow [C_2H_5NHCH(CH_3)PO(OCH_2CH = CH_2)]_n.$$

Камай и Кухтин также нашли, что присутствие двух или трех двойных связей в молекуле не всегда обусловливает способность этих веществ к полимеризации. Авторы пришли к выводу, что диаллиловые эфиры метил- и бензилфосфиновой или арилфосфинистых кислот — соединения с двумя двойными связями, — а также виниловый и аллиловый эфиры диаллилфосфонуксусной кислоты и диаллилаллилфосфинат — соединения с тремя двойными связями — $CH_2 = CHOOCCH_2PO(OR)_2$; $ROOCCH_2PO(OR)_2$; $RPO(OR)_2$ (где R—аллил) не способны к полимеризации (первое соединение дает димер), в то время как насыщенные эфиры диаллилфосфонуксусной $ROOC—CH_2PO(OCH_2CH = CH_2)_2$ и фосфонмуравьиной кислот, диаллиловые эфиры бензоил-,трихлорметил- и кетофосфиновых

кислот образуют гелеобразные полимеры сетчатого строения [101, 105, 250]. Однако другие исследователи получили из диаллиловых эфиров арилфосфинистых кислот [183], аллил- [173, 187], метил- [186], бензил- [186] и трихлорметилфосфиновой кислот [173] твердые прозрачные полимеры.

Диметаллиловые эфиры кислот фосфора полимеризуются значительно быстрее, чем соответствующие аллиловые эфиры, что видно из табл. 80 [186].

Таблица 80

Полимеризация аллилового (R) и металлилового (R′) эфиров изооктенилфосфиновой кислоты при 87—88°

Процент перекиси бензоила	Вязкость, сантипуазы			
	24 часа		48 час.	
	R	R′	R	R′
0	5	6	5	7
2	10	52	10	54
4	18	340	18	390
6	30	2260	31	2770
8	50	14650	51	25300
10	79	145000	88	215000

Аллиловые эфиры кислот фосфора могут сополимеризоваться со стиролом, метилметакрилатом, винилацетатом, акрилонитрилом, диаллиловыми эфирами дикарбоновых кислот и другими мономерами [101, 105, 179, 184, 185, 189, 446—454].

Одним из важнейших представителей описываемого класса соединений является диаллиловый эфир фенилфосфиновой кислоты (диаллилфенилфосфинат), выпускаемый в промышленном масштабе в США [455]. Это вещество было впервые синтезировано Тоем [184] (см. стр. 36).

При исследовании полимеризационных свойств диаллилфенилфосфината были получены интересные данные о линейном изменении показателей преломления его сополимеров в связи с изменением их состава (рис. 1).

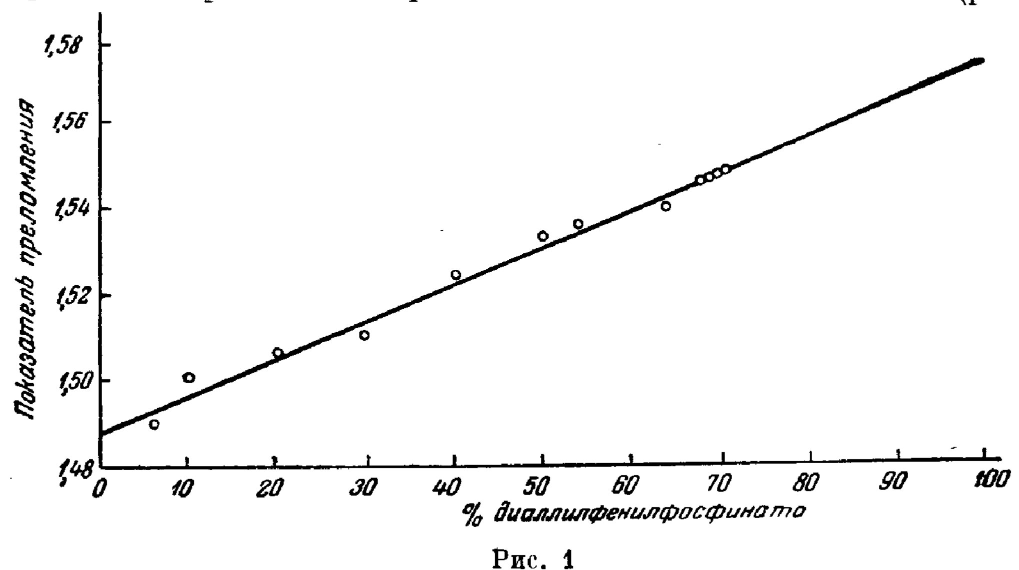


Рис. 1

Оказалось [185], что сополимер диаллилфенилфосфината с метилметакрилатом (в соотношении 2 : 1) обладает одинаковым показателем преломления с силикатным стеклом некоторых марок. Стеклоткань, приготов-

ленная из такого стекла, была погружена в указанную смесь мономеров и после полимеризации практически исчезла в прозрачном сополимере. Это открытие (наряду с другими ценными свойствами полимеров и сополимеров диаллилфенилфосфината) показывает, что существует принципиальная возможность изготовления прозрачных пластических масс с высокими механическими свойствами за счет армирования органического стекла силикатным (стеклотканью).

В ряде случаев при получении сополимеров диаллилового эфира фенилфосфиновой кислоты рекомендуется последний нагревать некоторое время в атмосфере инертного газа в присутствии небольших количеств перекисных соединений (0,25%). Затем непрореагировавший мономер удаляется в хорошем вакууме, и остается густая жидкость, могущая храниться долгое время без изменений,— так называемый «фор-полимер» диаллилфенилфосфината. В этом случае сополимеры образуются более быстро, чем при употреблении мономера диаллилфенилфосфината [453].

В табл. 81—83 приводятся некоторые свойства полимеров и сополимеров этого интересного соединения.

Таблица 81

Некоторые свойства полимера диаллилфенилфосфината [185]

Цвет	От бесцветного до светло-желтого
n_D^{28}	1,573
d_4^{28}	1,273
Прочность, *кГ/см²*	
на разрыв	371
на сжатие	1470
на изгиб	420
Удельная ударная вязкость по Изоду — с надрезом, *см·кГ/см*	1,308
Твердость по Роквеллу	М-95
Температура размягчения, °С	102
Водопоглощение (24 часа), %	0,66
Деформация при статической нагрузке (50°, 280 *кГ/см²*, 24 часа), %	10,25
Электрическая прочность (в точке), *кв* на пластинку толщиной 4,3434 *мм*	54,5
Воспламеняемость	Гаснет через 30 сек. после удаления из пламени
Температура разложения, °С	240—260
Термостабильность	80°, 20 час.—цвет не меняется; 105—106°, 26 час.— слегка желтеет, остается очень твердым; 115—116°, 11 дней — делается желтым, остается твердым

Большое влияние на полимеризационную способность мономеров и на свойства полимеров оказывает характер непредельной спиртовой части молекулы эфира. Шокал и Вайтхилл [189], исследовав полимеризацию большого количества непредельных (аллиловых, металлиловых, кротиловых, бутениловых, гексениловых и др.) эфиров арилфосфиновых кислот, показали, что с увеличением спиртовой части молекулы мономера уменьшается твердость образующегося полимера. Здесь, видимо, сказывается увеличение молекулярного веса мономера, которое (разумеется, при всех прочих равных условиях) затрудняет полимеризацию.

Таблица 82

Некоторые свойства сополимера диаллилфенилфосфината (40%) с винилацетатом (60%) [185]

Прозрачность, %	95
n_D^{25}	1,5176
d_4^{25}	1,229
Прочность, *кГ/см²*	
на разрыв	735
на сжатие	1057
на изгиб	1043
Удельная ударная вязкость по Изоду — с надрезом, *см·кГ/см*	1,5805
Твердость по Роквеллу	М—99,9
Температура размягчения, °С	64,5
Водопоглощение (24 часа), %	0,71
Диэлектрическая постоянная	
при 1 *килоцикле*	3,88
» 1 *мегацикле*	3,69
Коэффициент мощности	
при 1 *килоцикле*	0,0136
» 1 *мегацикле*	0,013
Диэлектрические потери	
при 1 *килоцикле*	0,053
» 1 *мегацикле*	0,048
Воспламеняемость	Гаснет через 1 мин. 46 сек. после удаления из пламени
Абразивостойкость, *мг*	30,85

Можно считать установленным, что способность образовывать стеклоподобные полимеры с хорошими физико-механическими свойствами более присуща эфирам фосфиновых (особенно арил- или галоидалкилфосфиновых), а не фосфорных кислот. Возможно, это объясняется специфичностью свойств, присущих связи фосфор—углерод, и большей стабильностью скелета эфиров фосфиновых кислот по сравнению с эфирами фосфорных кислот:

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\underset{\underset{O}{\|}}{P}\begin{matrix}\diagup O-\\ \diagdown O-\end{matrix} \quad \text{и} \quad O=P\begin{matrix}\diagup O-\\ -O-\\ \diagdown O-\end{matrix}$$

При изучении полимеризации триаллилфосфата в массе с целью получения органического стекла было выяснено, что при этом выделяется большое количество тепла и развиваются такие внутренние напряжения, при которых полимер обычно растрескивается. Известны случаи разрушения ампул или форм, в которых велась полимеризация, в мелкие осколки и даже стеклянную пыль.

При полимеризации в этих условиях смешанных эфиров фосфорной кислоты часто наблюдаются явления переэтерификации и симметризации, что практически исключено в случае эфиров фосфиновых кислот. Известно, что при синтезе фенилдиаллилфосфата образуются небольшие, трудно отделяемые примеси триаллил-, дифенилаллил- и трифенилфосфата, что часто не позволяет получать воспроизводимых результатов при полимеризации. Кроме того, если полимеризация проводится не в атмосфере инерт-

Таблица 83

Действие растворителей (при комнатной температуре) на полимер и сополимеры диаллилфенилфосфината [185]

Растворитель	Полимер диаллилфенилфосфината	Сополимеры диаллилфенилфосфината (I) с метилметакрилатом (II) и винилацетатом (III) (мономеры взяты в объемных процентах)		
	Через 6 дней	I (1%) + II (99%) (через 66 час.)	I (50%) + II (50%) (через 66 час.)	I (50%) + III (50%) (через 15 дней)
Хлороформ	Нерастворим, но набухает			Частично распадается, делается хрупким
Дихлорэтан	То же	Набухает до состояния мягкого геля	Не набухает, делается хрупким	То же
Бензол	**Видимых изменений нет**	То же	Делается мягким, хрупким	Видимых изменений нет
Четыреххлористый углерод	То же	Делается резиноподобным	Остается твердым и прочным	То же
Ацетон	» »	Набухает до состояния мягкого геля	Не набухает, делается хрупким	Делается мягким и хрупким
Этиловый спирт	» »			То же
Газолин	» »	Не действует	Не действует	Видимых изменений нет
Лигроин	» »			
Бутилацетат	» »	Набухает до состояния мягкого геля	Не набухает, делается хрупким	То же
Серный эфир	» »			» »
Едкий натрий (5%-ный)	» »	Не действует	Не действует	» »
Соляная кислота (5%-ная)	» »	То же	То же	» »
Серная кислота (30%-ная)	То же (при 65°, более чем 5 дней)			» »
Вода	То же			» »

ного газа, иногда наблюдается некоторое отщепление фенола, вследствие сильного разогревания в массе полимера, что влечет за собой образование темного, крошащегося полимера [189].

Высокомолекулярные соединения на основе непредельных эфиров фосфорной и амидофосфорной кислот нашли применение в другой важной области, именно — в качестве веществ, придающих огнестойкость различным изделиям (см. «Применение высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений»).

Исследования полимеризации аллиловых эфиров фосфорных кислот в массе, растворах и эмульсиях показали, что весьма интересным и перспективным направлением является получение их галоидированных полимеров. Такие вещества получаются несколькими методами:

1. Частичной полимеризацией с последующим галоидированием полимеров по оставшимся свободным двойным связям.

2. Частичным галоидированием аллиловых эфиров фосфорных кислот (можно и сразу приготовить галоидаллиловые эфиры, например три-β,β′,β″-хлораллилфосфат [130], с их дальнейшей полимеризацией или полным галоидированием этих соединений и обработкой их цинковой пылью в кипящем растворителе; в последнем случае часть галоида отщепляется, и возникающие непредельные соединения тут же полимеризуются.

3. Сополимеризацией аллиловых эфиров фосфорных кислот с галоидсодержащими соединениями.

Первые два пути были исследованы сотрудниками фирмы G. L. Martin [135—137]. Не выясняя механизма этих реакций, авторы на примерах триаллил- и триметаллилфосфата, диаллилфосфонамида, метилолдиаллилфосфонамида и т. д. разработали методы полимеризации этих соединений до консистенции густых жидкостей (не доводя их до желатинизации), содержащих известный процент свободных двойных связей. Проще всего такой процесс осуществляют кипячением раствора мономера в бензоле, дихлорэтане, изопропиловом спирте и т. д. в присутствии перекисных соединений, причем дозировка последних играет весьма важную роль. Например, при кипячении раствора триаллилфосфата в дихлорэтане в присутствии 1,5%, или больше, перекиси бензоила через 1 час наступает желатинизация, в то время как с 1% инициатора система остается жидкой в течение многих часов. Затем полимер тем или другим способом отделяют от непрореагировавшего мономера и низкомолекулярной фракции и галоидируют в подходящем растворителе.

Недавно было опубликовано исследование Фрика и сотрудников [456], посвященное эмульсионной сополимеризации триаллилфосфата с галоидсодержащими производными метана. Эта реакция, которая быстро нашла практическое применение, является одним из многочисленных примеров теломеризации, получившей широкую известность в СССР и за рубежом [457—459]. При такой сополимеризации образуются смеси растворимых и нерастворимых в хлорированных углеводородах сополимеров. Авторы считают, что полимеризация вначале приводит к образованию продуктов следующего строения:

$$CX_3\left[-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle OPO(OC_3H_5)_2}{|}}{\underset{\displaystyle CH_2}{\underset{|}{CH}}}-\right]_n-Y,$$

где X — галоид; Y — галоид или водород; $n = 1 \ldots\ldots\ldots 2,5$.

На этой стадии сополимер, представляющий собой густую жидкость, имеет линейное строение и свободные непредельные связи. Если молярные соотношения $CX_3Y : PO(OC_3H_5)_3 \geqslant 2 : 1$, то получается продукт присоединения с $n = 1$. При дальнейшем развитии процесса, наряду с ростом полимерной цепи, в реакцию вступают свободные двойные связи. Поэтому, по мере увеличения общего выхода полимера, процент растворимой его части сначала растет, затем падает, а количество нерастворимого трехмерного полимера растет непрерывно.

Картина полимеризации аллиловых эфиров кислот фосфора еще далеко не ясна. Это объясняется и малым количеством серьезных исследований в этой области, и большими трудностями, неизбежно возникающими перед исследователями при изучении кинетики и механизма полимеризации этих веществ. Такие сложности обусловлены тем, что аллиловые эфиры кислот фосфора, видимо, неспособны к образованию линейных высокомолекулярных веществ, и при полимеризации образуются либо низкомоле-

кулярные продукты, либо полимеры сетчатого строения, неплавкие и нерастворимые в органических растворителях. (Такие же закономерности наблюдаются при полимеризации аллиловых эфиров карбоновых кислот [445, 460—463].)

Это практически исключает очистку таких полимеров переосаждением, определение их молекулярных весов и т. д. Все это пока не позволяет делать какие-либо окончательные заключения о полимеризационной способности аллиловых эфиров кислот фосфора, и в настоящее время можно сделать лишь некоторые предварительные выводы.

1. Способность аллиловых эфиров кислот фосфора к полимеризации, инициируемой перекисными соединениями, обычно проявляется слабее, чем у соответствующих эфиров карбоновых кислот.

2. Эфиры с одной аллильной группой в молекуле могут образовывать относительно низкомолекулярные полимеры или вообще неспособны к полимеризации (см. стр. 144).

3. Некоторые эфиры (в которых атом фосфора пятивалентен), имеющие две или три аллильные группы, способны давать высокополимерные вещества, обладающие сетчатой структурой, неплавкие и нерастворимые в органических растворителях.

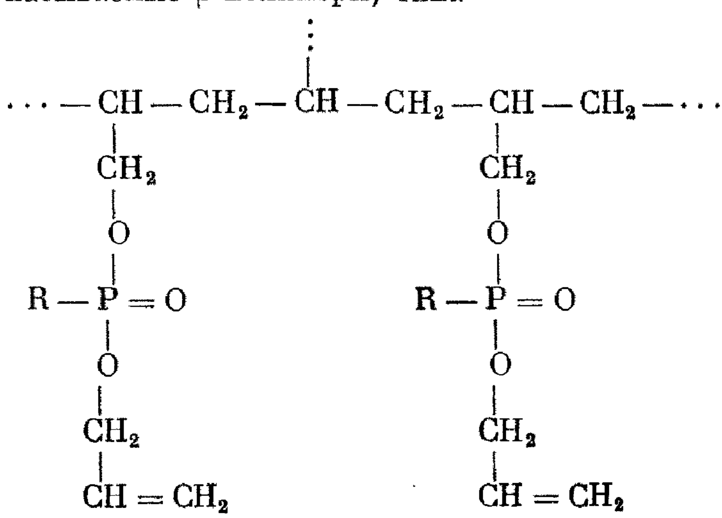
4. Аллиловые эфиры кислот фосфора с любым количеством непредельных групп могут участвовать в сополимеризации.

5. Увеличение молекулярного веса эфира (при всех прочих равных условиях) снижает его полимеризационную способность.

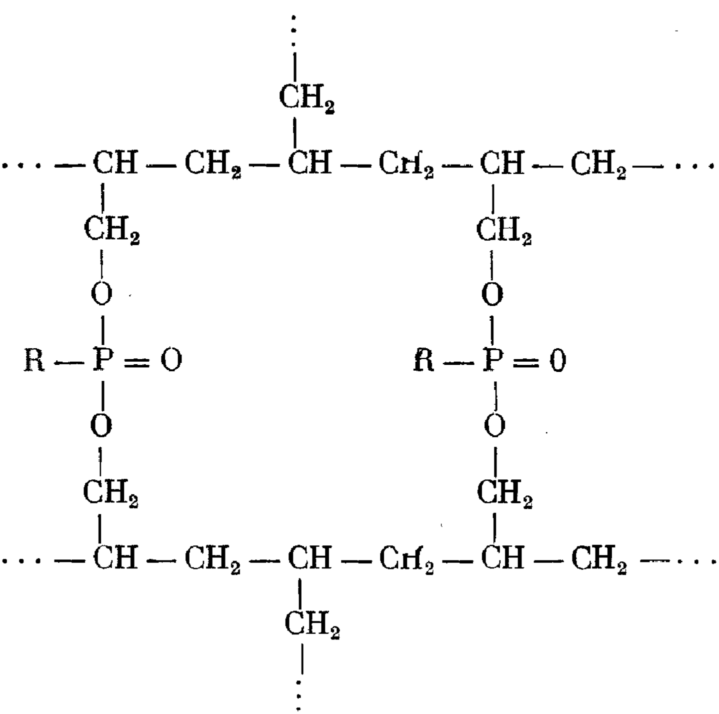
Ход полимеризации аллиловых эфиров кислот фосфора до органических стекол может быть в настоящее время описан также лишь в самых общих чертах. Этот процесс протекает в несколько стадий. Сначала возрастает вязкость системы, но, пока количество полимера невелико, он остается растворенным в мономере. Полученная на этой стадии вязкая жидкость растворима в спиртах, ацетоне, хлорированных и ароматических углеводородах. Из этого сиропа добавлением серного эфира можно осадить липкий низкомолекулярный полимер, горючий и растворимый в указанных выше веществах.

При полимеризации вязкость системы увеличивается постепенно лишь до определенного момента, после которого наступает быстрая желатинизация, сопровождающаяся сильным выделением тепла. В этот момент, видимо, возникают поперечные связи, соединяющие отдельные линейные цепи полимера друг с другом. Этот процесс является необратимым, ибо полученный гель уже нельзя снова перевести в плавкое и растворимое состояние. Вначале мягкий гель при дальнейшем нагревании переходит в твердый стеклообразный продукт, полностью утративший термопластичность.

Можно предположить, что в начале процесса образуются линейные полимеры (так называемые β-полимеры) типа



Эти полимеры при дальнейшем течении процесса приобретают трехмерную структуру, принципиальная схема которой может быть изображена так:



Увеличение вязкости системы при полимеризации диаллилфенилфосфината при 87° в зависимости от количества перекиси бензоила представлено на рис. 2 [185].

Для получения твердых полимеров необходимо температуру полимеризации повышать медленно; в частности, во время желатинизации диаллилфенилфосфината температура не должна превышать 100° (Той и Браун [185] рекомендуют 84—85°). В случае же полимеризации при 100° через 1,5 часа наступает желатинизация с большим выделением тепла (температура сразу поднимается до 168°), и вязкая жидкость превращается в гель, но не в стеклообразный полимер.

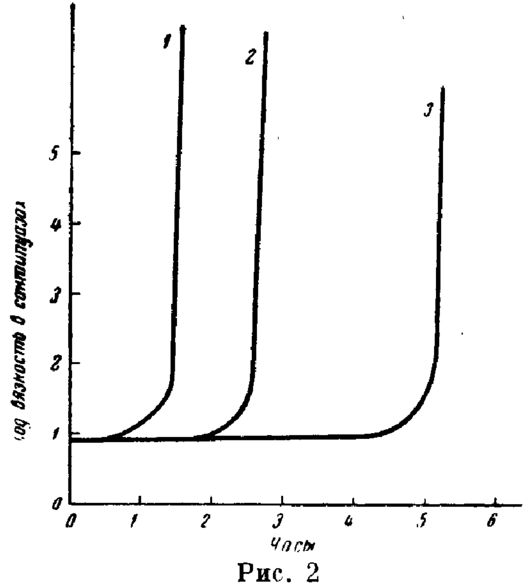


Рис. 2

1—2% перекиси бензоила; 2—1% перекиси бензоила; 3—0,5% перекиси бензоила.

Необходимо указать, что способность к полимеризации аллиловых эфиров кислот фосфора иногда ведет к авариям во время их перегонки, особенно, если вещество предварительно недостаточно хорошо промыто и высушено. Длительное нагревание, даже в присутствии ингибиторов, сопровождается частичным разложением вещества и образованием начальных активных центров полимеризации, число которых постепенно увеличивается. В известный момент скорость разложения и полимеризации резко возрастает; это сопровождается настолько сильным выделением тепла и газов, что приводит к взрыву [122, 123, 128, 145].

В заключение можно сказать, что полимеризационная способность аллиловых эфиров кислот фосфора вполне отвечает тем закономерностям, которые были обобщены в известных монографиях Коршака [464, 465].

Полимеры и сополимеры других непредельных эфиров кислот фосфора

Изучение способности других непредельных эфиров кислот фосфора образовывать высокомолекулярные соединения только начинается.

Полимеризационная способность виниловых эфиров кислот фосфора была ориентировочно исследована Апсоном [156] [1], Гефтером и Кабачником [120].

Такие соединения, обладающие двумя или тремя двойными связями, при нагревании в присутствии перекиси бензоила образуют твердые стеклообразные полимеры, неплавкие и нерастворимые в органических растворителях [120]. Эфиры же с одной двойной связью либо совсем не полимеризуются, хотя и образуют сополимеры [156] [1], либо образуют густые жидкости или гелеобразные полимеры [120].

Диэтилвинилфосфат, например, не полимеризуется в присутствии 2—5% перекиси бензоила или динитрила азоизомасляной кислоты при нагревании до 125° в течение 42—70 час., а также в присутствии натрия (2—4%) в жидком аммиаке.

Только при сополимеризации диэтилвинилфосфата со стиролом удалось получить твердый полимер [156] [1].

Эфиры акроилфосфиновых кислот полимеризуются настолько легко, что их часто не удавалось выделить перегонкой в вакууме даже в присутствии ингибиторов [99, 101]. Это, видимо, объясняется двумя факторами: наличием сопряженных двойных связей C = C и C = O в акроильном остатке и сравнительно высокой температурой, необходимой для перегонки этих эфиров; все фосфорорганические соединения, без исключения, имеют температуру кипения более высокую, чем их карбоновые аналоги.

Способность к полимеризации эфиров α,β-непредельных фосфиновых кислот проявляется не так энергично; все они способны перегоняться в вакууме, не осмоляясь. Кабачник [75] показал, что диэтил- и ди-β,β'-хлорэтилвинилфосфинаты не изменяются в отсутствие инициаторов при нагревании до 100° в течение нескольких часов. При нагревании же с 2—3% перекиси бензоила эти эфиры превращаются в прозрачные мягкие смолы. Однако позже Филдс [85] запатентовал получение твердого прозрачного полимера из диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты.

Полимеризационную способность ряда эфиров винилфосфиновой кислоты подробно исследовали Колесников и сотрудники [229, 230].

Эфиры α,β-непредельных фосфиновых кислот могут легко сополимеризоваться с метилметакрилатом [466, 467], метилакрилатом, акрилонитрилом [467], метилвинилкетоном [468], стиролом и другими веществами, имеющими одну винильную или винилиденовую группу, а также с дивинилбензолом [469], но они менее охотно реагируют, а иногда и вообще не образуют сополимеров, с сопряженными диеновыми соединениями [466].

Аркус и Метьюс [470] изучали сополимеризацию диэтилового эфира винилфосфиновой кислоты со стиролом в присутствии гидроперекиси третичного бутила. Авторы исследовали влияние различных факторов (молярные соотношения мономеров, количество инициатора, температура) на течение сополимеризации. Было показано, что и стирол и диэтилвинилфосфинат гораздо легче присоединяются к макромолекулярным цепям, оканчивающимся стирольным, а не фосфорсодержащим радикалом. Если обозначить стирол через M_1, а диэтилвинилфосфинат — M_2, растущие полимеры, оканчивающиеся, соответственно, стирольным и винилфосфинат-

---

[1] См. примечание на стр. 34.

ным радикалами, — $M_1^{\cdot}$ и $M_2^{\cdot}$, а константы скоростей протекающих четырех реакций роста цепи

$$M_1^{\cdot} + M_1 \rightarrow M_1^{\cdot} \quad (k_{1,1}),$$
$$M_1^{\cdot} + M_2 \rightarrow M_2^{\cdot} \quad (k_{1,2}),$$
$$M_2^{\cdot} + M_2 \rightarrow M_2^{\cdot} \quad (k_{2,2}),$$
$$M_2^{\cdot} + M_1 \rightarrow M_1^{\cdot} \quad (k_{2,1}),$$

то относительные активности мономеров, или константы сополимеризации, будут:

$$r_1 = \frac{k_{1,1}}{k_{1,2}} \quad \text{и} \quad r_2 = \frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}.$$

Авторы нашли, что $r_1 = 3{,}25$, а $r_2 = 0$. Это означает, что полимерная цепь, оканчивающаяся стирольным радикалом $M_1^{\cdot}$, реагирует в 3,25 раза чаще со стиролом, чем с диэтилвинилфосфинатом, а растущая цепь, оканчивающаяся фосфинатным радикалом $M_2^{\cdot}$, реагирует только со стиролом. Заметим, что этот вывод неточен, ибо, согласно ему, диэтилвинилфосфинат не способен к гомополимеризации, а это не соответствует действительности.

Авторы показали также, что состав сополимеров, судя по содержанию фосфора в них, мало изменяется с изменением температуры сополимеризации (при 80, 100, 116, 133 и 154°). Процент заполимеризовавшегося вещества постепенно повышается с температурой, достигает максимума при 112°, а с дальнейшим повышением температуры — быстро падает.

Состав сополимера мало меняется с изменением концентрации инициатора от 0,75 до 5,1%, и лишь при дальнейшем увеличении его концентрации количество фосфорсодержащего компонента в сополимере несколько уменьшается. Глубина полимеризации и средние молекулярные веса полимеров постепенно уменьшаются с увеличением концентрации гидроперекиси.

С изменением молярных соотношений стирола и диэтилвинилфосфината от 1 : 1 до 9 : 1 возрастает глубина полимеризации и молекулярные веса сополимеров (от 14 300 до 55 600), а содержание фосфора в сополимере падает с 4,5 до 1,5% с одновременным увеличением количества стирольных звеньев с 5 до 18,6 на одно фосфорсодержащее звено.

Полимеризация других непредельных фосфорорганических соединений, т. е. не эфиров кислот фосфора, пока не изучена. Известно только, что окись триаллилфосфина полимеризуется слабо [173].

Условия полимеризации (сополимеризации) и свойства полимеров (сополимеров) непредельных эфиров кислот фосфора приведены в табл. 84—98.

Таблицы полимеров и сополимеров непредельных эфиров кислот фосфора

С целью единообразия и четкости изложения материала в каждой таблице имеется 5 граф со следующим содержанием:

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание	Литература
Для фосфорсодержащего мономера приводится формула Для других мономеров приводятся их названия	1) атмосфера (азот, воздух и т. д.) 2) процент инициатора, название инициатора 3) температура полимеризации 4) время полимеризации (в часах или днях) 5) другие указания			

Таблица 84

Сополимеры диэтилвинилфосфината и стирола [470]

(растворимы в бензоле, нерасторимы в метиловом спирте)

Сомономеры, %		Условия сополимеризации	Примечание	
			Выход сополимера, %	Содержание P в сополимере, %
$CH_2{=}CHPO(OC_2H_5)$ + стирол				
10,24	89,76	Азот, 1% $CH_3)_3COOH$, 116°, 11 час	85	1,10
28	72	То же	66,4	2,86
40,5	59,5	» »	56,5	3,64
51,7	48,3	» »	51	4,88
34,5	65,5	Азот, 1,65% $(CH_3)_3COOH$, 80°, 11 час.	47	Около 2
34,5	65,5	То же, 100°, 11 час.	56	2,6
34,5	65,5	» » , 116°, 11 час.	61	2,6
34,5	65,5	» » , 133°, 11 час.	40	2,5
34,5	65,5	» » , 154°, 11 час.	33	Около 2
34,5	65,5	Азот, 3% $(CH_3)_3COOH$, 116°, 11 час.		2,5
34,5	65,5	Азот, 4,1% $(CH_3)_3COOH$, 116°, 11 час.		2,4
34,5	65,5	Азот, 5,2% $(CH_3)_3COOH$, 116°, 11 час.		2,3
61	39	Азот, 1,65% $(CH_3)_3COOH$, 165°, 11 час.	15	4,7
47	53	То же	43	3,7
34,5	65,5	» »	62	2,7
29,8	70,2	» »	76	2,1
17,3	82,7	» »	85	1,5

Таблица 84а

Полимеры и сополимеры эфиров винил- и α-ацетилвинилфосфиновых кислот

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$CH_2{=}CHPO(OC_2H_5)_2$	2—3% Bz_2O_2, нагревание	Прозрачный, вязкий	[75]
		Прозрачный, твердый, огнестойкий	[85]
$CH_2{=}CHPO(OCH_2CH_2Cl)_2$	2—3% Bz_2O_2, нагревание	Прозрачный, вязкий	[75]
$CH_2{=}CHPO(OCH_2CH_2Cl)_2$ (92—95%) + дивинилбензол (8—5%)	2% Bz_2O_2, 60—110°, несколько часов (в эмульсии)	Хрупкий	[469]
$CH_2{=}C(OCOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$*	Bz_2O_2, нагревание или долгое стояние	Вязкий сироп	[232]
$CH_2{=}C(OCOCH_3)PO(OC_3H_7)_2$*	То же	» »	[232]
$CH_2{=}C(OCOCH_3)PO(OC_3H_7\text{-}i)_2$*	» »	» »	[232]

* Строение мономера предположительное.

Таблица 85

Сополимеры α-фенилвинилфосфиновой кислоты и эфиров типа $CH_2{=}CRPO(OR')_2$, где $R = CH_3$, C_6H_5, $COOCH_3$

Сомономеры	Условия сополимеризации	Характер сополимера	Примечание: Выход сополимера, %	Примечание: Содержание P в сополимере, %	Литература
$CH_2{=}C(CH_3)PO(OCH_3)_2$ (I) 15% + дивинил 85%	0,3% персульфата калия, 50°, 18 час. (в эмульсии)	Резиноподобный	45	0,27	[468]
I 25% + метилакрилат 75%	Азот, 1,5% персульфата аммония, 50°, 40 час. (в эмульсии)	Огнестойкий, растворимый в хлороформе	75	1,63	[468]
I 25% + метилвинилкетон 75%	Азот, 0,5% Bz_2O_2, 70°, 44 часа	Растворимый в бензоле, негорючий		2,16	[468]
I 25% + акрилонитрил 75%	1,92% персульфата аммония, 30°, 6,5 часа (в эмульсии)	Белый	52,5	1,99	[468]
I 15% + метилметакрилат 85%	Азот, 1% Bz_2O_2, 45°, 48 час. Азот, 1% Bz_2O_2, 65°, 24 час.	Прозрачный, твердый, формуется в твердые прозрачные листы	100	3,00	[466]
I 15% + метилметакрилат 85%	Азот, 1% персульфата аммония, 40°, 47 час. (в эмульсии)	Т. размягчения 101°; прекрасно формуется в совершенно прозрачные с желтоватым оттенком детали	86,5	0,77	[466]
I 15% + стирол 85%	1% Bz_2O_2, 45°, 24 часа	Прозрачный, бесцветный, блестящий			[466]
I + этилен (избыток)	Отсутствие воздуха, вода, Bz_2O_2, 74—76°, 860—940 *атм*, 9,25 часа	Сополимер, мол. вес около 2640		7,11	[466]
I + этилен (избыток)	Отсутствие воздуха, вода, Bz_2O_2, 73—78°, 760—950 *атм*, 9,5 часа	Сополимер. Прочность на разрыв — 90,3° *кГ/см²*, удлинение 215%, пленка на холоду вытягивается на 575% первоначальной длины		2,3	[466]

Таблица 85 (окончание)

Сомономеры	Условия сополимеризации	Характер сополимера	Примечание: Выход сополимера, %	Примечание: Содержание P в сополимере, %	Литература
$CH_2{=}C(CH_3)PO(OC_4H_9)_2$ + этилен (избыток)	Отсутствие воздуха, вода, Bz_2O_2, 74—76°, 860—940 *атм*, 9,25 часа	Сополимеризуются		5,6	[466]
$CH_2{=}C(C_6H_5)PO(OH)_2$ + метилметакрилат (I) 23% 77%	Азот, 0,77% Bz_2O_2, 70°, 20 час.	Стеклообразный, горит с трудом		2,56	[468]
I (25%)+акрилонитрил (75%)	1,92% персульфата аммония, 30°, 6,5 часа (в эмульсии)	Растворимый в диметилформамиде белый сополимер, горит с трудом	12,5	0,52	[468]
I + этилен (избыток)	Отсутствие воздуха, вода, Bz_2O_2, 73—78°, 760—950 *атм*, 9,5 часа	Сополимеризуются			[466]
$CH_2{=}C(C_6H_5)PO(OC_6H_5)_2$ + +этилен (избыток)	То же	»			[466]
$CH_2{=}C(COOCH_3)PO(OC_2H_5)_2$ + (I) + стирол	Bz_2O_2, нагревание	»			[100]
I + акрилонитрил	То же	»			[100]
I + метилвинилкетон	» »	»			[100]
I + этилен	» »	»			[100]
I + хлористый винил	» »	»			[100]
I + хлористый винилиден	» »	»			[100]
I + дивинил	» »	»			[100]
$CH_2{=}C(COOCH_3)PO(OC_4H_9)_2$ + (I) + стирол	Bz_2O_2, нагревание	»			[100]
I + акрилонитрил	То же	»			[100]
I + метилвинилкетон	» »	»			[100]
I + этилен	» »	»			[100]
I + хлористый винил	» »	»			[100]
I + хлористый винилиден	» »	»			[100]
I + дивинил	» »	»			[100]

Таблица 86

Сополимеры эфиров типа $ROOCCH=CHPO(OR')_2$, где $R = CH_3, C_2H_5$ [100]

Сополимеризуются в присутствии Bz_2O_2 и при нагревании

$CH_3OOCCH=CHP(O)(OCH_3)(OC_2H_5)$ (I) + стирол

I + акрилонитрил

I + метилвинилкетон

I + этилен

I + хлористый винил

I + хлористый винилиден

I + дивинил

$CH_3OOCCH=CHPO(OC_2H_5)_2$ (I) + стирол

I + акрилонитрил

I + метилвинилкетон

I + этилен

I + хлористый винил

I + хлористый винилиден

I + дивинил

$CH_3OOCCH=CHPO(OC_3H_7)_2$ (I) + стирол

I + акрилонитрил

I + метилвинилкетон

I + этилен

I + хлористый винил

I + хлористый винилиден

I + дивинил

$CH_3OOCCH=CHPO(OC_4H_9)_2$ (I) + стирол

I + акрилонитрил

I + метилвинилкетон

I + этилен

I + хлористый винил

I + хлористый винилиден

I + дивинил

$CH_3OOCCH=CHPO(OC_4H_9\text{-}i)_2$ (I) + стирол

I + акрилонитрил

I + метилвинилкетон

I + этилен

I + хлористый винил

I + хлористый винилиден

I + дивинил

$C_2H_5OOCCH=CHPO(OCH_3)_2$ (I) + стирол

I + акрилонитрил

I + метилвинилкетон

I + этилен

I + хлористый винил

I + хлористый винилиден

I + дивинил

$C_2H_5OOCCH=CHPO(OC_4H_9)_2$ (I) + стирол

I + акрилонитрил

I + метилвинилкетон

I + этилен

I + хлористый винил

I + хлористый винилиден

I + дивинил

Таблица 87

Полимеры и сополимеры эфиров типа $CH_2{=}CRCH_2PO(OR')_2$, где R = H, CH_3, C_2H_5, CN

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$CH_2{=}CH{-}CH_2PO(OR)_2$ (R — алкилы с числом атомов углерода от 1 до 4) [10—50%] + акрилонитрил [90—50%]	Не приведены	Резиноподобные огнестойкие	[235]
$CH_2{=}C(CH_3){-}CH_2{-}PO(OR)_2$ (R — алкилы с числом атомов углерода от 1 до 4) [10—50%] + акрилонитрил [90—50%]	То же	То же	[235]
$CH_2{=}C(C_2H_5){-}CH_2PO(OR)_2$ (R — алкилы с числом атомов углерода от 1 до 4) [10—50%] + акрилонитрил [90—50%]	» »	» »	[235]
$CH_2{=}C(CN){-}CH_2PO(OCH_3)_2$ (I)	Азот, 0,3% $[CH_3COO{-}]_2$, 100°	Прозрачный, твердый, термоплавкий, огнестойкий, растворимый в ацетоне, ацетонитриле, диметилформамиде. Температура размягчения выше 80°	[236]
I + акрилонитрил	Перекиси или персульфаты, нагревание	Прозрачный, твердый, термоплавкий, огнестойкий	[236]
I + хлористый винил	То же	То же	[236]
I + стирол	» »	» »	[236]
I + метилметакрилат	» »	» »	[236]
I + винилацетат	» »	» »	[236]

Таблица 87 (окончание)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$CH_2{=}C(CN){-}CH_2PO(OC_2H_5)_2$ (I)	Bz_2O_2, 80—85°, 24 часа	Прозрачный, твердый, термоплавкий, огнестойкий, растворимый в ацетоне	[236]
I + акрилонитрил	То же	То же	
I + хлористый винил	» »	» »	
I + стирол	» »	» »	
I + метилметакрилат	» »	» »	
I + винилацетат	» »	» »	
$CH_2{=}C(CN){-}CH_2PO(OC_3H_7)_2$ (I)	Перекиси, нагревание	Прозрачный, твердый, термоплавкий, огнестойкий	[236]
I + акрилонитрил	То же	То же	
I + хлористый винил	» »	» »	
I + стирол	» »	» »	
I + метилметакрилат	» »	» »	
I + винилацетат	» »	» »	
$CH_2{=}C(CN){-}CH_2PO(OC_4H_9)_2$ (I)	Перекиси, нагревание	Прозрачный, твердый, термоплавкий, огнестойкий	[236]
I + акрилонитрил	То же	То же	
I + хлористый винил	» »	» »	
I + стирол	» »	» »	
I + метилметакрилат	» »	» »	
I + винилацетат	» »	» »	

Таблица 88

Полимеры и сополимеры эфиров типов $CH_2{=}CRCOPO(OR')_2$, $CH_2{=}CRCH_2(Ar)P(O)OR'$, $RCH{=}CHCH_2(Ar)P(O)OR'$, где R = H, CH_3, C_2H_5, и полимеры эфиров фосфиновых кислот с двумя кратными связями

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание: Твердость по Бринелю, $кГ/см^2$	Примечание: Теплостойкость, °С	Литература
$CH_2{=}CHCOPO(OCH_3)_2$	Полимеризуется во время перегонки с гидрохиноном в атмосфере азота				[101]
$CH_2{=}CHCOPO(OCH_3)_2$ + метилметакрилат					
10% * 90%	Азот, Bz_2O_2, нагревание, 12 час.	Прозрачный, твердый, пониженная горючесть	12,7	115	[101]
40% * 60%	То же, 4 часа	Прозрачный, твердый, гаснет моментально	2,6	85	[101]
50% * 50%	То же, 3 часа	То же		45	[101]
$CH_2{=}CHCOPO(OC_2H_5)_2$	Полимеризуется во время перегонки с гидрохиноном				[101]
$CH_2{=}CHCOPO(OC_2H_5)_2$ + метилметакрилат					
10% * 90%	Азот, Bz_2O_2, нагревание, 14 час.	Прозрачный, твердый, пониженная горючесть	12,4	110	[101]
25% * 75%	То же, 37 час.	То же, гаснет моментально	5	50	[101]
50% * 50%	То же, 48 час.	То же, негорючий		50	[101]
$CH_2{=}C(CH_3)COPO(OC_2H_5)_2$	Полимеризуется при синтезе	После отгона низкокипящего продукта остается вязкое масло, растворимое в воде (выход 59%). При его нагревании с Bz_2O_2 оно становится более вязким; мол. вес 510—532			[99]
$CH_2{=}CHCH_2(C_6H_5)P(O)OCH_3$	$[(CH_3)_3C{-}O{-}]_2$, 115°, 24 часа	Полимеризуется			[239]

Таблица 88 (окончание)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание		Литература
			Твердость по Бринелю, $кГ/см^2$	Теплостойкость, °C	
$(C_6H_5)(CH_2{=}CHCH_2)P(O)OCH_3$ + диаллилфталат	$[(CH_3)_3C{-}O{-}]_2$, 115°, 24 часа	Сополимеризуются			[239]
$(C_6H_5)(CH_2{=}CHCH_2)P(O)OC_4H_9$	$[(CH_3)_3C{-}O{-}]_2$, 115°, 24 часа	Полимеризуется			[239]
$(4\text{-}CH_3C_6H_4)(CH_2{=}C(CH_3)CH_2)P(O)OCH_3$	$[(CH_3)_3C{-}O{-}]_2$, 115°, 24 часа	»			[239]
$((CH_3)_2C_6H_3)(CH_2{=}C(C_2H_5)CH_2)P(O)OC_{10}H_{21}$	$[(CH_3)_3C{-}O{-}]_2$, 115°, 24 часа	»			[239]
$(3,5\text{-}(C_4H_9)_2C_6H_3)(CH_3CH{=}CHCH_2)P(O)OC_4H_9$	$[(CH_3)_3C{-}O{-}]_2$, 115°, 24 часа	»			[239]
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}PO(OC_2H_5)_2$	2% Bz_2O_2, 85°, 3 недели	От вязкой жидкости до полутвердого вещества			[73]
Смесь $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}PO(OC_4H_9)_2$ и $CH_2{=}CH{-}C({=}CH_2){-}PO(OC_4H_9)_2$	2% Bz_2O_2, 85°, 3 недели	От вязкой жидкости до полутвердого вещества			[73]
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}PO(OC_4H_9)_2$	Bz_2O_2, 85°, 24 часа	Гель			[73]
	120°, 6 дней	Коричневый каучукоподобный			[73]

* Эфир акроилфосфиновой кислоты применялся неперегнанный.

Таблица 89

Полимеры и сополимеры непредельных эфиров предельных фосфонкарбоновых кислот типа ROOC—R′—PO(OR″)₂, где R — непредельный радикал, а R′ и R″ — предельные радикалы

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание				Литература
			Твердость по Бринелю, $кГ/см^2$	Теплостойкость, °C	Удельная ударная вязкость, $кГ/мм^2$	Прозрачность, %	
$CH_2{=}CHOOCCH_2PO(OC_2H_5)_2$ (I)	Азот, 1% Bz_2O_2, 60—70°, 200 час.	Низкомолекулярный прозрачный сироп со степенью полимеризации 2—4					[250]
	Азот, 1% Bz_2O_2, 65°, 10 час. Катализаторами полимеризации также являются $AlCl_3$, $(NH_4)_2S_2O_8$	Воскообразный твердый, полимер, растворимый в горячем этиловом спирте, нерастворимый в воде и бензоле, мол. вес 1300					[106]
I + стирол	То же	Сополимеризуются					[106]
I + метилметакрилат	» »	»					[106]
I + винилацетат	» »	»					[106]
I + хлористый винил	» »	»					[106]
I + этилен	» »	»					[106]
I + тетрафторэтилен	» »	»					[106]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OCH_3)_2$	Азот, 1% Bz_2O_2, 60—70°, 200 час.	Прозрачный, густой сироп					[250]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OCH_3)_2$ + метилметакрилат 15% 85%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 16 час.	Твердый, прозрачный, бесцветный или желтоватый	11,2	65	12,5	91,7	[250]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OC_2H_5)_2$	Азот, 1% Bz_2O_2, 60—70°, 200 час.	Прозрачный, густой сироп					[250]

Таблица 89 (окончание)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание: Твердость по Бринелю, $кГ/см^2$	Примечание: Теплостойкость, °С	Примечание: Удельная ударная вязкость, $кГ/мм^2$	Примечание: Прозрачность, %	Литература
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OC_2H_5)_2$ + метилметакрилат 5% 95%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 7,5 часа	Твердый, прозрачный, бесцветный или желтоватый	11,2	88			[250]
10% 90%	То же, 2 часа	Твердый, прозрачный, бесцветный или желтоватый, гаснет через 11 сек.	6	115			[101]
10% 90%	То же, 9 час.	Твердый, прозрачный, бесцветный или желтоватый	10,4	74	12	91,5	[250]
15% 85%	То же, 12 час.	То же	11,9	62		91,5	[250]
20% 80%	То же, 16 час.	То же	7,4	49	16	89,5	[250]
30% 70%	То же, 20 час.	То же, гаснет моментально	3	75			[101]
50% 50%	То же, 10 час.	Эластичный, негорючий					[101]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OC_3H_7\text{-}i)_2$	Азот, 1% Bz_2O_2, 60—70°, 200 час.	Прозрачный, густой сироп					[250]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OC_3H_7\text{-}i)_2$ + + метилметакрилат 15% 85%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 18 час.	Твердый, прозрачный, бесцветный или желтоватый	12,3	72	11,4	91,5	[250]
$CH{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OC_4H_9)_2$	Азот, 1% Bz_2O_2, 60—70°, 200 час.	Не полимеризуется					[250]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OC_4H_9)_2$ + метилметакрилат 15% 85%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 17 час.	Твердый, прозрачный, бесцветный или желтоватый	12,9	63	13,3	92,4	[250]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OC_4H_9\text{-}i)_2$	Азот, 1% Bz_2O_2, 60—70°, 200 час.	Не полимеризуется					[250]
$CH_2{=}CHCH_2OOCCH_2PO(OC_4H_9\text{-}i)_2$ + + метилметакрилат 15% 85%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 20 час.	Твердый, прозрачный, бесцветный или желтоватый	14	67	13	91,5	[250]

Таблица 90

Полимеры и сополимеры непредельных эфиров фосфористой кислоты, α,β-непредельных эфиров фосфорной кислоты и β,γ-непредельных эфиров (с одной и двумя кратными связями) фосфорной кислоты

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
CH_2-O, CH_2-O >$POCH=CH_2$ (этиленгликольвинилфосфит)	1,34% Bz_2O_2, 50—70°, 200 час.	Темный, мягкий. В хлороформе набухает и медленно растворяется	[120]
$C_6H_4O_2$>$POCH=CH_2$ (о-фениленвинилфосфит)	0,9% Bz_2O_2, 50—70°, 120 час.	Желтый мягкий. В хлороформе набухает	[120]
$HPO(OCH_2CH=CH_2)_2$	Азот, 2% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Твердый, стеклоподобный, нерастворимый	[186]
	Азот, 1,5% Bz_2O_2, 98—100°, 6 час.	Аналогичный	[173]
$P(OCH_2CH=CH_2)_3$	Bz_2O_2 или α,α-азодинитрил изомасляной кислоты, нагревание	Не полимеризуется	[173]
$(C_2H_5O)_2P(O)OCH=CH_2$ * (I)	2—5% Bz_2O_2 или α,α-азодинитрила изомасляной кислоты, 80°, 42—70 час.	То же	[156]
	$[(CH_3)_3CO-]_2$, 125°	» »	[156]
	2—4% Na в жидком аммиаке при —30°	» »	[156]
I* 63,4% + стирол 36,6%	Азот, 4,93% Bz_2O_2, 80°, 42 часа	Бесцветная вязкая жидкость, из которой осаждением метиловым спиртом получен твердый белый сополимер с т. размягчения 68°	[156]
I* 64% + метилметакрилат 36%	Азот, 5% Bz_2O_2, 80°, 42 часа	Сополимер с т. размягчения 110°	[156]

Таблица 90 (окончание)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
I* 77% + акрилонитрил 23%	Азот, 6% Bz_2O_2, 80°, 42 часа	Сополимер с т. размягчения 210—220°	[156]
I* + винилацетат	То же	Не образует полимера	[156]
$PO(OCH{=}CH_2)_3$	1% Bz_2O_2, 50—70°, 5 час. То же, 100 час.	Желтый, твердый, негорючий, нерастворимый	[120]
$CCl_2{=}CHOPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ **	1,5% Bz_2O_2, 100° (в эмульсии)	Твердый, хрупкий, нерастворимый	[173]
$(C_2H_5O)_2P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Жидкий	[186]
$(C_6H_5O)_2P(=O)OCH_2C(CH_3){=}CH_2$ 2% + стирол 98%	140°, 48 час.	Резиноподобный, растворимый в ароматических углеводородах, нерастворимый в ацетоне и этиловом спирте	[471]
$[(CH_3)_2C_6H_3O]_2PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]$ 10% + стирол 90%	100—110°, 4 дня	Бесцветный. Прочность на разрыв 315 $кГ/см^2$, т. размягчения — 93°, твердость по Шору — 83°	[471]
$CH_3OPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 1,5% Bz_2O_2, 98—100°, 6 час.	Твердый, хрупкий, нерастворимый	[173]
$C_6H_5OPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	2% $[(CH_3)_3CO{-}]_2$, 115°, 43 часа	Мягкий, черный, крошащийся	[189]
	2% Bz_2O_2, 65° — 27 час., затем 90° — 6 час. и 115° — 18 час.	То же	[189]
	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Твердый, стеклоподобный	[186]

* См. примечание на стр. 34.
** В массе полимеризация идет чрезвычайно бурно и не поддается контролю.

Таблица 91

Полимер триаллилфосфата * и его сополимеры с галоидметанами, полученные эмульсионной полимеризацией [456]

Мономер или сомономеры, моли	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Молекулярный вес	Число звеньев I на моль	Соотношение в сополимере	Оставшаяся предельность (соотношение двойных связей к молям I)	Выход полимера, % от веса реагента
$PO(OCH_2CH{=}CH_2)_3$ (I)	2% персульфата калия, 80—85°, 2 часа	а	276	1,3			6
		б				0,40	50
I + тетрабромметан 1,0 0,6	То же	а	810	2,0	0,55	1,39	18
		б			0,67	0,59	71
I + бромоформ 1,0 0,3	То же	а	500	1,7	0,30	1,84	14
		б			0,33	0,67	70
1,0 0,6	2% персульфата калия, 70—75°, 2 часа	а	590	1,6	0,64		26
		б			0,65	0,53	72
1,0 0,6	1% персульфата калия, 80—85°, 2 часа	а	840	2,3	0,60	1,54	59
		б			0,64	0,53	23
1,0 0,6	1,5% персульфата калия, 80—85°, 2 часа	а	620	1,7	0,62	1,61	25
		б			0,60	0,57	71
1,0 0,6	2% персульфата калия, 80—85°, 2 часа	а	600	1,5	0,72	1,55	12
		б			0,55	0,47	80
1,0 0,6	3% персульфата калия, 80—85°, 2 часа	а	680	1,7	0,73	1,46	8
		б			0,63	0,51	82
1,0 1,0	2% персульфата калия, 80—85°, 2 часа	а	700	1,5	1,16	0,93	13
		б			0,96	0,40	79
1,0 2,0	2% персульфата калия, 80—85°, 2 часа	а	705	1,0	1,97	0,06	90
		б					0
1,0 3,0	То же	а	883	0,9	2,29	0,02	7
		б					0
I + бромтрихлорметан 1,0 0,6	То же	а	690	1,9			25
		б					47
I + четыреххлористый углерод 1,0 0,6	2% персульфата калия, 70—75°, 2 часа	а	260				22
		б			0,18	0,64	31

* См. также табл. 91а.

а — вязкая жидкость, растворимая в CH_2Cl_2.

б — твердое вещество, нерастворимое в CH_2Cl_2.

Таблица 91а

Полимеры и сополимеры β, γ-непредельных эфиров фосфорной кислоты с тремя кратными связями

Мономер или сомономеры, вес.%	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$PO(OCH_2CH{=}CH_2)_3$ (I)	Азот, 1,5% Bz_2O_2, 98—100°, 6 час.	Твердый, хрупкий, нерастворимый	[173]
	2% Bz_2O_2, 144 часа	То же	[189]
	2% Bz_2O_2, 95°, в эмульсии	В полимере остается 33—34% свободных двойных связей	[136]
	1,25% Bz_2O_2, 90°, 45 мин.	Очень вязкая жидкость с бромным числом 150. После добавления 1,25% гидрохинона и отгонки непрореагировавшего мономера в вакууме, бромное число остатка 90	[136]
	50%-ный раствор I в CCl_4. 6,25% Bz_2O_2 от веса I, 110°, 25 мин.	То же	[136]
I + $PO(OC_2H_4OCOCH{=}CHCOOCH_2\cdot CH{=}CH_2)_3$	Bz_2O_2, нагревание	Нерастворимый в органических растворителях	[446]
I + винилацетат			
2 98	0,5% Bz_2O_2, 40°—2 дня, затем 65°—10 дней	Сополимеризуются	[472]
5 95	То же	Твердые, прозрачные, поддающиеся машинной обработке, огнестойкие	[472]
10 90	» »	То же	[472]
20 80	» »	» »	[472]
40 60	» »	» »	[472]
80 20	» »	Мягкие	[472]
90 10	» »	»	[472]
95 5	» »	»	[472]
I + стирол			
5 95	95°, 72 часа	Бесцветный, стеклоподобный, поддается формованию при 150°, резанию, полировке и т. д. Нерастворим в ацетоне и метиловом спирте; нерастворим, но набухает в бензоле. Прочность на разрыв 364 $кГ/см^2$; температура размягчения около 62°; твердость по Шору около 75°	[471]

Таблица 91а (окончание)

Мономер или сомономеры, вес.%	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
I + стирол 5 95	Кипячение бензольного раствора этой смеси в течение 5 дней	Из полученного плотного геля добавлением этилового спирта осадили тонкий порошок сополимера. Свойства отформованного при 150° образца: прочность на разрыв 364 *кГ/см*^{2}; т. размягчения около 62°; твердость по Шору около 75°	[471]
I (10%) + частично заполимеризованный (при 125°, несколько часов) стирол в виде густой жидкости (90%)	90°, 6 дней, в эмульсии	Белый просвечивающий сополимер, нерастворимый в бензоле. Отформованный образец более хрупок, чем полистирол	[471]
$P[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_3$ (II)	2% Bz_2O_2, 95°, в эмульсии	В полимере остается 33—34% свободных двойных связей	[137]
II + стирол 2 98	100—110°, 4 дня	Из дисперсии продукта в бензоле сополимер осадили этиловым спиртом. Отформованный при 150° образец имел коэффициент мощности 0,5% и диэлектрическую постоянную 2,71	[471]
3,85 96,15	100—110°, 89 час.	Измельченный и диспергированный в бензоле продукт осадили этиловым спиртом. Отформованный при 150° образец был прозрачным, стеклоподобным сополимером, слегка набухающим в бензоле. Прочность на разрыв 770 *кГ/см*^{2}; т. размягчения 92°, диэлектрическая постоянная 2,4, коэффициент мощности 0,04%	[471]
4 96	100—110°, 4 дня	Сополимер диспергировали в бензоле и осадили в виде тонкого порошка этиловым спиртом. Отформованный при 150° образец представляет собой светлую прозрачную смолу, нерастворимую в ацетоне и этиловом спирте, нерастворимую, но набухающую в бензоле. Прочность на разрыв 364 *кГ/см*^{2}; т. размягчения около 62°, твердость по Шору около 75°	[471]
II (5%) + частично заполимеризованный (при 125°, несколько часов) стирол (95%)	125°, 48 час.	Бесцветный, резиноподобный сополимер, нерастворим в ацетоне и этиловом спирте, нерастворим, но набухает в бензоле	[471]
$PO(OCH_2CHBrCH_2Br)_3$	50%-ный бензольный раствор кипятили с цинковой пылью	Вязкое масло, растворимое в дихлорэтане	[137]

Таблица 92

Полимеры β, γ-непредельных эфиров амидофосфорных кислот

Мономер	Условия полимеризации	Характер полимера	Литература
$(C_2H_5O)_2P(=O)NHCH_2C(CH_3)=CH_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Жидкий	[186]
$(C_2H_5O)_2P(=O)N(CH_2CH=CH_2)_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Жидкий; первоначальная вязкость 2,8 сантипуаза; после полимеризации — 5,2 сантипуаза. 84% мономера отогналось при 0,5 *мм*	[186]
$NH_2PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	50%-ный бензольный раствор, 1,25% Bz_2O_2 от веса мономера; кипячение раствора в течение 65 мин.	Полимеризуется	[136]
$HOCH_2NHPO(OCH_2CH=CH_2)_2$	50%-ный раствор в изопропиловом спирте, 2% Bz_2O_2 от веса мономера, кипячение в течение 2 час.	Растворим в метиловом спирте, нерастворим в циклогексане, лигроине, четыреххлористом углероде	[137]
$(CH_3)_2NPO(OCH_2CH=CH_2)_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Жидкий; первоначальная вязкость 2,3 сантипуаза; после полимеризации — 2,6 сантипуаза. 55,8% мономера отогналось при 0,5 *мм*	[186]
$CH_2[-NHPO(OCH_2CH=CH_2)_2]_2$	50%-ный раствор в изопропиловом спирте, 2% Bz_2O_2 от веса мономера, кипячение в течение 2 час.	Растворим в метиловом спирте; нерастворим в циклогексане, лигроине, четыреххлористом углероде	[137]
$[-CH_2NHPO(OCH_2CH=CH_2)_2]_2$	То же	То же	[137]

Таблица 93

Полимеры и сополимеры эфиров алкил- и арилфосфинистых и тиофосфинистых кислот и β, γ-непредельных спиртов

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$C_8H_{17}P(H)(O)OCH_2CH=CH_2$ + диаллилфталат	$[(CH_3)_3C—O—]_2$, 175°, 5 час.	Очень вязкое масло	[183a]
i-$C_5H_{11}P(OCH_2CH=CH_2)_2$ (I)	Условия не приведены	Полимеризуется	[179]
I + диаллилфталат	То же	Сополимеризуются	[179]
I + акрилонитрил	» »	»	[179]
I + хлористый винил	» »	»	[179]
I + изобутилен	» »	»	[179]
$C_6H_5P(OCH_2CH=CH_2)_2$ (I)	1% Bz_2O_2, 70°, 200 час.	Не полимеризуется	[431]
I + диаллилфталат	Условия не приведены	Полимеризуется	[179]
I + акрилонитрил	То же	Сополимеризуются	[179]
I + хлористый винил	» »	»	[179]
I + изобутилен	» »	»	[179]
$C_6H_5(SCH_2CH=CH_2)_2$ (I)	Условия не приведены	Полимеризуется	[179]
I + диаллилфталат	То же	Сополимеризуются	[179]
I + акрилонитрил	» »	»	[179]
I + хлористый винил	» »	»	[179]
I + изобутилен	» »	»	[179]

Таблица 93 (окончание)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$4\text{-}ClC_6H_4P(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	1% Bz_2O_2, 70°, 200 час.	Не полимеризуется	[473]
$4\text{-}ClC_6H_4P(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Условия не приведены	Полимеризуется	[179]
I + диаллилфталат	То же	Сополимеризуются	[179]
I + акрилонитрил	» »	»	[179]
I + хлористый винил	» »	»	[179]
I + изобутилен	» »	»	[179]
$4\text{-}i\text{-}C_3H_7P(OCH_2C(CH_3){=}CH_2)_2$ (I)	Условия не приведены	Полимеризуется	[179]
I + диаллилфталат	То же	Сополимеризуются	[179]
I + акрилонитрил	» »	»	[179]
I + хлористый винил	» »	»	[179]
I + изобутилен	» »	»	[179]
$2,4,6\text{-}(CH_3)_3C_6H_2P(OCH_2C(CH_3){=}CH_2)_2$ (I)	Условия не приведены	Полимеризуется	[179]
I + диаллилфталат	То же	Сополимеризуются	[179]
I + акрилонитрил	» »	»	[179]
I + хлористый винил	» »	»	[179]
I + изобутилен	» »	»	[179]

Таблица 94

Полимеры эфиров алкил-, алкарил- и арилфосфиновых кислот и α, β-непредельных спиртов [120]

Мономер	Условия полимеризации	Характер полимера
$CH_3P(=O)(OCH{=}CH_2)(OCH_2CH_2Cl)$	1,5% Bz_2O_2, 50—70°, 150 час.	Желтый, мягкий, в хлороформе набухает и медленно растворяется
$CH_3P(=O)(OCH{=}CH_2)(OC_4H_9)$	1,45—1,84% Bz_2O_2, 50—70°, 200 час.	Светло-желтая жидкость
$(CH_3)(C_6H_5)P(O)OCH{=}CH_2$	1,5% Bz_2O_2, 50—80°, 200 час.	Темно-желтая густая жидкость
$RPO(OCH{=}CH_2)_2$		
R		
CH_3—	1,4—1,9% Bz_2O_2, 50°, 50 час.	Светло-желтый, твердый, негорючий, нерастворимый в органических растворителях
$ClCH_2$—	0,67% Bz_2O_2, 50°, 30 час.	То же
C_2H_5—	1,3% Bz_2O_2, 50—70°, 100 час.	» »
C_6H_5—	1,2% Bz_2O_2, 50°, 150 час.	Черный, твердый, негорючий, нерастворимый в органических растворителях
C_6H_5—*	1—3% Bz_2O_2, 80°	От вязких жидкостей до мягких липких полимеров

* Ссылка [156]. См. примечание на стр. 34.

Таблица 94а

Полимеры и сополимеры эфиров предельных диалкил- и алкарилфосфиновых кислот и β, γ- (и других) непредельных спиртов, содержащих одну кратную связь в молекуле

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$RR'P(O)OCH_2CH{=}CH_2$			
R — **R'**			
CH_3— CH_3—	1% Bz_2O_2, 80° — 25 час., 115° — 25 час., 140°—65 час.	Вязкая красно-коричневая жидкость	[273]
CH_3— C_6H_5—	1% Bz_2O_2, 70°, 200 час.	Не полимеризуется	[473]
C_2H_5— C_6H_5—	1% Bz_2O_2, 70°, 200 час.	То же	[473]
C_4H_9— C_6H_5—	$[(CH_3)_3CO—]_2$	Очень вязкое масло	[183а]
CH_3— 4-ClC_6H_4—	1% Bz_2O_2, 70°, 200 час.	Не полимеризуется	[473]
C_4H_9— C_4H_9—	$[(CH_3)_3CO—]_2$, 175°, 5 час.	Вязкое масло, вероятно, декамер	[183а]
C_8H_{17}— C_8H_{17}—	$[(CH_3)_3CO—]_2$, 175°, 5 час.	Вязкое масло	[183а]
C_4H_9(*цикло*-C_6H_{11})$P(O)OCH_2CH{=}CH_2$ + аллилацетат	$[(CH_3)_3CO—]_2$, 175°, 5 час.	То же	[183а]
$(CH_3)_2P(O)OCH_2C(CH_3){=}CH_2$	1% Bz_2O_2, 80° — 25 час., 115° — 25 час., 140° — 65 час.	Вязкая, красно-коричневая жидкость	[273]
$(CH_3)_2P(O)OCH_2CH{=}CHCH_3$	То же	То же	[273]
$(CH_3)_2P(O)OCH_2C{\equiv}CH$	» »	» »	[273]
$(CH_3)_2P(O)OCH_2CH_2C{\equiv}CH$	» »	» »	[273]

Таблица 95

Полимеры и сополимеры эфиров алкил-, ацетил- и бензоилфосфиновых кислот и β, γ-непредельных спиртов, содержащих две кратные связи в молекуле

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание	Литература
$CH_3PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]
$ClCH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Азот, 3% Bz_2O_2, 85°	Твердый, прозрачный, нерастворимый, негорючий		[274]
I (50%) + дихлордиэтиловый эфир (50%)	Азот, 1% Bz_2O_2, 100°	Белый порошок, растворим в смеси метиловый спирт (30%) — дихлорэтан (70%), нерастворим в гексане	Выход сополимера 43,6%	[474]
I (10%) + диаллилфталат (90%)	Азот, 3% Bz_2O_2, 85*	Твердый, прозрачный, огнестойкий, нерастворимый		[274]
I + метилметакрилат	То же	То же		[475]
I + винилацетат	» »	» »		[475]
$CCl_3PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	1% Bz_2O_2, 60—70°, 80—90 час.	Гель, нерастворимый в органических растворителях		[105]
	1,5% Bz_2O_2, 100° (в эмульсии) *	Твердый, хрупкий, нерастворимый		[173]
$C_2H_5PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]
$CH_3COPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Bz_2O_2, нагревание	Гель		[101]
I + метилметакрилат				
20% 80%	Bz_2O_2, нагревание, 40 час.	Твердый, прозрачный, янтарного цвета, гаснет через 3 сек.	Твердость по Бринелю 5 $кГ/см^2$; теплостойкость 80°	[101]
30% 70%	Bz_2O_2, нагревание, 51 час.	Твердый прозрачный, янтарного цвета, гаснет моментально	Твердость по Бринелю 3,03 $кГ/см^2$; теплостойкость 70°	[101]

* Полимеризация в массе идет чрезвычайно бурно и не поддается контролю.

Таблица 95 (продолжение)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание	Литература
$C_3H_7PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]
i-$C_3H_7PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	То же	То же		[186]
$C_4H_9PO(OCH_2CH{=}CH_3)_2$ (I)	» »	» »		[186]
	1% $[(CH_3)_3CO—]_2$, 115°, 20 час.	Прозрачный		[183]
I (10%) + диаллилфталат (90%)	2% Bz_2O_2, 45° — 24 часа, 90°— 6 час., 115°—18 час.	} Твердый		[183]
$RPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ R				
i-C_4H_9—	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]
цикло-C_6H_{11}—	С 70 до 115° за 7,5 час.	Без изменений		[188]
цикло-C_6H_{11}—	1% Bz_2O_2, с 70 до 115° за 7,5 час.	Вязкая жидкость		[188]
цикло-C_6H_{11}—	2% Bz_2O_2, с 70 до 115° за 7,5 час.	Прозрачный, плотный гель		[188]
цикло-C_6H_{11}—	5% Bz_2O_2, с 70 до 115° за 7,5 час.	Прозрачный, бесцветный, умеренно твердый полимер		[188]
цикло-C_6H_{11}—	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]
$C_6H_5CH_2$—	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Твердый, стеклоподобный		[186]
$C_6H_5CH_2$—	1% $[(CH_3)_3CO—]_2$, 115°, 20 час.	Прозрачный		[183]
$C_6H_5COPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Bz_2O_2, нагревание	Гель		[101]

Таблица 95 (окончание)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание	Литература
I + метилметакрилат				
20% 80%	То же, 18 час.	Твердый, прозрачный, хрупкий, гаснет через 5 сек.	Твердость по Бринелю 6,63 $кГ/см^2$, теплостойкость 100°	[101]
30% 70%	То же, 18 час.	То же, гаснет моментально	Твердость по Бринелю 3 $кГ/см^2$, теплостойкость 60°	[101]
$(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2—PO(OCH_2CH=CH_2)_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]
$CH_3PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]
$ClCH_2PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$ (50%) + + дихлордиэтиловый эфир (50%)	Азот, 1% Bz_2O_2, 100°	Белый порошок. Растворим в смеси метиловый спирт (30%) — дихлорэтан (70%). Нерастворим в гексане		[474]
$R—PO[OCH_2C(CH_3)=CH_2]_2$				
R				
$C_2H_5—$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]
$C_3H_7—$	То же	То же		[186]
i-$C_3H_7—$	» »	» »		[186]
$C_4H_9—$	» »	» »		[186]
i-$C_4H_9—$	» »	» »		[186]
цикло-$C_6H_{11}—$	» »	» »		[186]
$C_6H_5CH_2—$	» »	Твердый, стеклоподобный		[186]
2-$C_8H_{17}—$	» »	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей		[186]

Таблица 95а

Полимеры и сополимеры эфиров алкилфосфиновых кислот и β, γ-непредельных спиртов, содержащих четыре кратные связи в молекуле [275]

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)
$[(CH_2{=}CHCH_2O)_2P(O)CH_2-]_2O$ (I)	$[(CH_3)_3CO-]_2$, 110°, 20 час.	Полимеризуется
I + диаллилфталат	Bz_2O_2, 115°, 48 час.	Сополимеризуются
I + кротилстеарат	Перекиси (или свет), нагревание	»
I + циклопентадиен	То же	»
I + стирол	» »	»
I + дивинил	» »	»
I + метилакрилат	» »	»
I + винилацетат	» »	»
I + аллилацетат	» »	»
I + метилвинилкетон	» »	»
I + акрилонитрил	» »	»
I + акролеин	» »	»
I + диаллилдигликолят	» »	»
$[(CH_2{=}CClCH_2O)_2P(O)CH_2-]_2O$ (I)	Перекиси (или свет), негревание	Полимеризуется
I + диаллилфталат	То же	Сополимеризуются
I + кротилстеарат	» »	»
I + циклопентадиен	» »	»
I + стирол	» »	»
I + дивинил	» »	»

Таблица 95а (окончание)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)
I + метилакрилат	Перекиси (или свет), нагревание	Сополимеризуются
I + винилацетат	То же	»
I + аллилацетат	» »	»
I + метилвинилкетон	» »	»
I + акрилонитрил	» »	»
I + акролеин	» »	»
I + диаллилдигликолят	» »	»
$[(CH_2{=}C(CH_3)CH_2O)_2\overset{\overset{O}{\Vert}}{P}CH_2{-}]_2O$ (I)	Перекиси (или свет), нагревание	Полимеризуется
I + диаллилфталат	То же	Сополимеризуются
I + кротилстеарат	» »	»
I + циклопентадиен	» »	»
I + стирол	» »	»
I + дивинил	» »	»
I + метилакрилат	» »	»
I + винилацетат	» »	»
I + аллилацетат	» »	»
I + метилвинилкетон	» »	»
I + акрилонитрил	» »	»
I + акролеин	» »	»
I + диаллилдигликолят		

Таблица 96

Полимеры и сополимеры эфиров арилфосфиновых кислот и β, γ-непредельных спиртов

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$C_6H_5PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Азот, 0,25% Bz_2O_2, 100°, 2 часа	Непрореагировавший мономер отгоняли в вакууме. Остается «форполимер» с n_D^{25} 1,5303 и d 1,161; вязкость при 20°—2000 сантипуаз	[453]
	Азот, 0,5—5% Bz_2O_2, 77—100°, 9—24 часа	Твердый, стеклообразный, негорючий, нерастворимый	[184]
I + метилметакрилат	От 0,1 до 3% Bz_2O_2, (по мере увеличения содержания фосфорсодержащего компонента от 1 до 50%), 70°, 7—15 час. Сополимеризуются в любых соотношениях	Твердые, прозрачные, нерастворимые, но набухающие в некоторых органических растворителях. От 25% (и выше) фосфорсодержащего компонента гаснут при удалении пламени	[185]
I + винилацетат (соотношения—по объему—от 1 : 9 до 9 : 1)	От 0,1% Bz_2O_2, 70°, 33 часа (при 90% винилацетата) до 3% Bz_2O_2, 70°, 16 час. (при 40% винилацетата)	Умеренно твердые, прозрачные, бесцветные или светло-желтые	[185]
I + диаллилоксалат I + диаллилсукцинат I + диаллилфталат I + диаллиладипинат I + диаллилсебацинат I + диэтиленгликольдикарбонат	2% Bz_2O_2, 70°—24 часа, затем 90°—24 часа, сополимеризуются в любых соотношениях	Твердые, прозрачные желтоватые; от 10% (и выше) фосфорсодержащего компонента наблюдается удовлетворительная огнестойкость смол	[451]
I + $(CH_3)_2C{=}CHPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ + винилацетат 28% 26% 46%	0,2% Bz_2O_2, 70°, 24 часа	Твердый, прозрачный	[448]
4-$ClC_6H_4PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Азот, 2% Bz_2O_2, 85—90°, 18—20 час.	Твердый, стеклоподобный, негорючий, нерастворимый	[184]
I + метилметакрилат	Bz_2O_2, нагревание	Твердый, прозрачный	[184]
I + винилацетат	То же	То же	[184]

Таблица 96 (продолжение)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
I + диаллилоксалат I + диаллилсукцинат I + диаллилфталат I + диаллиладипинат I + диаллилсебацинат I + диэтиленгликольдикарбонат	2% Bz_2O_2, 70°—24 часа, затем 90°—24 часа, сополимеризуются в любых соотношениях	Твердые, прозрачные, желтоватые; от 10% (и выше) фосфорсодержащего компонента наблюдается удовлетворительная огнестойкость смол	[451]
$CH_3C_6H_4PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Азот, 2% Bz_2O_2, 85—90°, 18—20 час.	Твердый, стеклоподобный, негорючий, нерастворимый	[184]
I + метилметакрилат	Bz_2O_2, нагревание	Твердый, прозрачный	[184]
I + винилацетат	То же	То же	[184]
I + диаллилоксалат I + диаллилсукцинат I + диаллилфталат I + диаллиладипинат I + диэтиленгликольдикарбонат	2% Bz_2O_2, 70°—24 часа, затем 90°—24 часа, сополимеризуются в любых соотношениях	Твердые, прозрачные, желтоватые; от 10% (и выше) фосфорсодержащего компонента наблюдается удовлетворительная огнестойкость смол	[451]
$Cl(CH_3)C_6H_3PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Органическая перекись, 70—90°, затем 90—120°	Твердый, стеклоподобный	[449]
$C_6H_5PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ (I)	Азот, 2% Bz_2O_2, 85—90°, 18—20 час.	Твердый, стеклоподобный, негорючий, нерастворимый	[184]
I + метилметакрилат	Bz_2O_2, нагревание	Твердый, прозрачный	[184]
I + винилацетат	То же	То же	[184]
I + диаллилоксалат I + диаллилсукцинат I + диаллилфталат I + диаллиладипинат I + диаллилсебацинат I + диэтиленгликольдикарбонат	2% Bz_2O_2, 70°—24 часа, затем 90°—24 часа, сополимеризуются в любых соотношениях	Твердые, прозрачные, желтоватые; от 10% (и выше) фосфорсодержащего компонента наблюдается удовлетворительная огнестойкость смол	[451]
$4ClC_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ (I)	Азот, 2% Bz_2O_2, 85—90°, 18—20 час.	Твердый, стеклоподобный, негорючий, нерастворимый	[184]

Таблица 96 (окончание)

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
I + метилметакрилат	Bz_2O_2, нагревание	Твердый, прозрачный	[184]
I + винилацетат	То же	То же	[184]
I + диаллилоксалат I + диаллилсукцинат I + диаллилфталат I + диаллиладипинат I + диаллилсебацинат I + диэтиленгликольдикарбонат	2% Bz_2O_2, 70°—24 часа, затем 90°—24 часа, сополимеризуются в любых соотношениях	Твердые, прозрачные, желтоватые; от 10% (и выше) фосфорсодержащего компонента наблюдается удовлетворительная огнестойкость смол	[451]
$CH_3C_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ (I)	Азот, 2% Bz_2O_2, 85—90°, 18—20 час.	Твердый, стеклоподобный, негорючий, нерастворимый	[184]
I + метилметакрилат	Bz_2O_2, нагревание	Твердый, прозрачный	[184]
I + винилацетат	То же	То же	[184]
I + диаллилоксалат I + диаллилсукцинат I + диаллилфталат I + диаллиладипинат I + диаллилсебацинат I + диэтиленгликольдикарбонат	2% Bz_2O_2, 70°—24 часа, затем 90°—24 часа, сополимеризуются в любых соотношениях	Твердые, прозрачные, желтоватые; от 10% (и выше) фосфорсодержащего компонента наблюдается удовлетворительная огнестойкость смол	[451]
$Cl(CH_3)C_6H_3PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	Органическая перекись, 70—90°, затем 90—120°	Твердый, стеклоподобный	[449]
$C_6H_5PO(OCH_2CH{=}CH{-}CH_3)_2$ (I) + диаллилоксалат I + диаллилсукцинат I + диаллилфталат I + диаллиладипинат I + диаллилсебацинат I + диэтиленгликольдикарбонат	2% Bz_2O_2, 70°—24 часа, затем 90°—24 часа, сополимеризуются в любых соотношениях	Твердые, прозрачные, желтоватые; от 10% (и выше) фосфорсодержащего компонента наблюдается удовлетворительная огнестойкость смол	[451]
$C_6H_5PO(NHCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 3% Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Жидкий	[186]

Таблица 97

Полимеры и сополимеры эфиров фосфонкарбоновых кислот типа $ROOC—R'—PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$, где R и R'—предельные радикалы или R' отсутствует [250]

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Примечание			
			Твердость по Бринелю, $кГ/см^2$	Теплостойкость, °С	Удельная ударная вязкость, $кГ/мм^2$	Прозрачность, %
$C_2H_5OOC—PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Азот, 1% Bz_2O_2, 70°, 70—100 час.	Прозрачный гель, нерастворимый в ацетоне, метаноле, бензоле				
I + метилметакрилат 20% 80%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 11 час.	Прозрачный стеклоподобный, плохо растворим в органических растворителях	12,1	60		92
30% 70%	То же, 17 час.	То же	4,5	36	10,9	90,5
$CH_3OOC—CH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 70°, 70—100 час.	Прозрачный гель, нерастворимый в ацетоне, метаноле, бензоле				
I + метилметакрилат 25% 75%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 26 час.	То же	8	56		92
$C_2H_5OOC—CH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I) *	Азот, 1,5% Bz_2O_2, 98—100°, 6 час.	Твердый хрупкий, нерастворимый				
	Азот, 1% Bz_2O_2, 70°, 70—100 час.	Прозрачный гель, нерастворимый в ацетоне, метаноле, бензоле				
I + метилметакрилат 10% 90%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 20 час.	Прозрачный, стеклоподобный, плохо растворимый в органических растворителях	9	65	10,3	91,2
20% 80%	То же, 28 час.	То же	8,9	74	7,8	92
30% 70%	То же, 37 час.	» »	4,7	48	12	91,7
40% 60%	То же, 46 час.	» »				
50% 50%	То же, 53 часа	» »				
i-$C_3H_7OOC—CH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 1% Bz_2O_2, 70°, 70—100 час.	Прозрачный гель, нерастворимый в ацетоне, метаноле, бензоле				
$C_4H_9OOC—CH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	То же	То же				
i-$C_4H_9OOC—CH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	» »	» »				
I + метилметакрилат 25% 75%	Азот, 0,3% Bz_2O_2, 50—70°, 24 часа	Прозрачный, стеклоподобный, плохо растворимый в органических растворителях	10,3	65	64	91,5

* Ссылка [173].

Таблица 98

Полимеры и сополимеры эфиров непредельных фосфиновых и фосфонкарбоновых кислот и непредельных спиртов

Мономер или сомономеры, объемн. %	Условия полимеризации или сополимеризации (количество перекиси бензоила выражено в *г*/10 *мл* мономера)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$CH_2{=}CHPO(OCH{=}CH_2)_2$	0,7* Bz_2O_2, 70°, 30 час.	Желтый, твердый, негорючий, нерастворимый в органических растворителях	[120]
$(CH_3)_2C{=}CHPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Азот, 3* Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Твердый, стеклоподобный	[186]
I + метилметакрилат 1—70* 99—30*	Bz_2O_2, 70—80°	Термореактивная смола	[450]
I + винилацетат 10 90	0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 час.	Прозрачный, бесцветный, твердый, резиноподобный, огнестойкий, нерастворимый	[448]
10 90	0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 дней	Прозрачный янтарного цвета, твердый, прочный, огнестойкий, нерастворимый	[448]
30 70	0,1 Bz_2O_2, 70°, 16,5 часа	Прозрачный, бесцветный, эластичный, огнестойкий	[448]
30 70	0,1 Bz_2O_2, 70°, 36,5 часа	Прозрачный, бесцветный, твердый, прочный, огнестойкий, нерастворимый	[448]
50 50	0,2 Bz_2O_2, 70°, 16,5 часа	Прозрачный, бесцветный, эластичный, огнестойкий	[448]
50 50	0,2 Bz_2O_2, 70°, 37,5 часа	Светло-желтый, твердый, прозрачный, огнестойкий, нерастворимый	[448]
70 30	0,5 Bz_2O_2, 70°, 20 час.	Желто-зеленый, твердый, прочный, огнестойкий, нерастворимый	[448]
I + $C_8H_{15}PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ + диэтиленгликольмалеинат 15* 15* 70*	Азот, 2* Bz_2O_2, 85°, 16 час.	Твердый, прозрачный, желтый, самопогашающийся	[452]
I + $C_6H_5PO(OCH_2CH{=}CH_2)$ + винилацетат 26* 28* 46*	0,2* Bz_2O_2, 70°, 24 часа	Твердый, прозрачный	[448]
$C_6H_5CH{=}CHPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Азот, 3* Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей	[186]
I + метилметакрилат	Условия не приведены	Сополимер	[450]

* Весовые проценты.

Таблица 98 (продолжение)

Мономер или сомономеры, объемн. %	Условия полимеризации или сополимеризации (количество перекиси бензоила выражено в *г/10 мл* мономера)	Характер полимера (сополимера)	Литература
I + винилацетат 10 90	0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 час.	Прозрачная жидкость	[448]
30 70	0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 час.	То же	[448]
50 50	0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 дней	Светло-желтый, резиноподобный, огнестойкий	[448]
50 50	0,2 Bz_2O_2, 70°, 20 час.	Прозрачная, бесцветная жидкость	[448]
$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3){=}CHPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 3* Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Жидкий	[186]
$(CH_3)_2C{=}CHPO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ (I)	Азот, 3* Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Твердый, стеклоподобный	[186]
I + метилметакрилат	Условия не приведены	Сополимер	[450]
I + i-$C_8H_{15}PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ + метилметакрилат	То же	»	[450]
I + винилацетат 10 90	0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 час. 0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 дней	Прозрачный, резиноподобный, огнестойкий Прозрачный, бесцветный, очень твердый, прочный, огнестойкий, нерастворимый	[448] [448]
30 70	0,1 Bz_2O_2, 70°, 16,5 часа	Прозрачный, нерастворимый, эластичный, негорючий	[448]
30 70	0,1 Bz_2O_2, 70°, 37,5 час.	Прозрачный, бесцветный, твердый, прочный, негорючий, нерастворимый	[448]
50 50	0,2 Bz_2O_2, 70°, 16,5 час.	Прозрачный, светло-желтый, твердый, прочный, негорючий, нерастворимый	[448]
70 30	0,5 Bz_2O_2, 70°, 20 час.	Желто-зеленый, твердый, прочный, негорючий, нерастворимый	[448]
$C_6H_5CH{=}CHPO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ (I)	Азот, 3* Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	От умеренно твердых полимеров до мягких и резиноподобных гелей	[186]
I + метилметакрилат	Условия не приведены	Сополимер	[450]
$(CH_3)_3CCH_2C(CH_3){=}CHPO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ (I)	Азот, 3* Bz_2O_2, 87—88°, 18 час.	Жидкий	[186]
I + i-$C_8H_{15}PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$ + метилметакрилат	Условия не приведены	Сополимер	[450]

* Весовые проценты.

Таблица 98 (окончание)

Мономер или сомономеры, объемн. %	Условия полимеризации или сополимеризации (количество перекиси бензоила выражено в г/10 мл мономера)	Характер полимера (сополимера)	Литература
I + винилацетат			
10 90	0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 час.	Очень вязкая жидкость	[448]
	0,01 Bz_2O_2, 70°, 20 дней	Светло-желтый, резиноподобный, огнестойкий	[448]
30 70	0,1 Bz_2O_2, 70°, 16,5 часа	Вязкая жидкость	[448]
30 70	0,1 Bz_2O_2, 80°, 36 час.	Мягкий, резиноподобный, огнестойкий	[448]
30 70	0,5 Bz_2O_2, 70°, 20 час.	Прозрачная вязкая жидкость	[448]
30 70	0,5 Bz_2O_2, 70°, 20 дней	Прозрачный, зеленоватый, резиноподобный, огнестойкий	[448]
50 50	0,2 Bz_2O_2, 70°, 16,5 часа	Вязкая жидкость	[448]
50 50	0,2 Bz_2O_2, 80°, 35 час.	Очень мягкий, каучукоподобный	[448]
$CH_2{=}CHCH_2(C_6H_5)P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	1* Bz_2O_2, 70°, 60 час.	Прозрачная, бесцветная, липкая низкомолекулярная смола, растворимая в ацетоне, метиловом спирте, бензоле, дихлорэтане	[473]
$CH_2{=}CHCH_2(4\text{-}ClC_6H_4)P(O)OCH_2CH{=}CH_2$	1* Bz_2O_2, 70°, 100 час.	То же	[473]
$CH_2{=}CHCH_2(C_6H_5)P(O)OCH_2C(CH_3){=}CH_2$	$[(CH_3)_3C{-}O]_2$, 115°, 24 часа.	Полимеризуется	[250]
$CH_2{=}CHCH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 1,5* Bz_2O_2, 98—100°, 6 час.	Твердый, хрупкий, нерастворимый	[173]
$CH_2{=}CHCH[N(C_2H_5)_2]PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	То же	Не полимеризуется	[173]
$CH_2{=}CHCOPO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	Полимеризуется во время перегонки с гидрохиноном		[101]
I (неперегнанный) + метилметакрилат			
10* 90*	Bz_2O_2, нагревание, 34 часа	Прозрачный, твердый, янтарного цвета, негорючий	[101]
30* 70*	То же, 45 час.	Полупрозрачный, твердый, коричневый, негорючий	[101]
$CH_2{=}CHOOC{-}CH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Азот, 1* Bz_2O_2, 70°, 70—100 час.	Не полимеризуется	[250]
$CH_2{=}CHCH_2OOC{-}CH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (I)	То же	Не полимеризуется	[250]
I + метилметакрилат 5* 95*	Азот, 1* Bz_2O_2, 70°, 6 час.	Прозрачный, твердый, желтый, горючесть пониженная	[101]
10* 90*	Азот, 1* Bz_2O_2, 70°, 2 часа	То же	[101]

* Весовые проценты.

ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ АМИДОВ, АМИДОЭФИРОВ И ЭТИЛЕНИМИДОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

В зависимости от строения амидов кислот фосфора они способны образовывать карбоцепные или гетероцепные высокомолекулярные фосфорсодержащие соединения. Амиды, имеющие в молекуле двойные связи или этилениминные группы, под влиянием перекисных или кислых агентов превращаются в макромолекулярные соединения, не содержащие атомов фосфора в главной цепи [59, 416, 417, 422, 424, 430]:

$$CH_2{=}\underset{\displaystyle PO(NR'R'')_2}{\underset{|}{CR}} \longrightarrow \left[-CH_2-\underset{\displaystyle PO(NR'R'')_2}{\underset{|}{CR}}-\right]_n$$

или

$$(CH_2)_2N-\underset{\displaystyle}{\overset{\displaystyle R}{\overset{|}{P}}}(=O)-N(CH_2)_2 \longrightarrow \left[-CH_2-CH_2-N(-P(R)(=O)-)-CH_2-CH_2-N-\right]_n$$

или

$$R-P(=O)[N(CH_2-CH_2)]_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{l}-N-CH_2-CH_2-\\ \quad\backslash \\ R-P=O \\ \quad / \\ -N-CH_2-CH_2-\end{array}\right]_n$$

Известна сополимеризация амидов непредельных фосфиновых кислот с некоторыми мономерами, имеющими одну двойную связь в молекуле. Такие полимеры и сополимеры имеют линейное строение, могут формоваться и обладают пониженной горючестью. Строение полимеров этиленимидов кислот фосфора пока строго не доказано.

Свойства полимеров и сополимеров амидов, амидоэфиров и этиленимидов кислот фосфора приведены в табл. 99, 100.

* * *

Кроме известных ранее классических путей полимеризации и сополимеризации, в последние годы появились новые способы получения разнообразных высокомолекулярных соединений, обладающих ценными свойствами. Эти способы, вероятно, найдут себе применение при синтезе макромолекулярных фосфорсодержащих веществ, поэтому мы очень бегло остановимся на них. Речь идет о методах получения так называемых блок-сополимеров, «графт» — или привитых сополимеров и стереорегулярных полимеров. В настоящее время уже имеется обширная литература, подробно рассматривающая как теорию этих процессов, так и экспериментальное исследование их [476—481].

Известно, что при различных механических воздействиях (продавливание полимеров через узкую щель, вальцевание, раздробление) полимеры претерпевают деструкцию с возникновением более коротких цепей. Эти

Таблица 99

Полимеры и сополимеры амидов и амидоэфиров непредельных кислот фосфора

Мономер или сомономеры	Условия полимеризации (сополимеризации)	Характер полимера (сополимера)	Литература
$CH_2=C(CH_3)PO[N(CH_3)_2]_2$ (I) (15%) + метилметакрилат (85%)	Азот, 1% персульфата аммония, 45°, 47 час.	88,4% сополимера с содержанием 0,57% фосфора. Т. размягчения 111°. Формуется в прозрачные кусочки	[466]
I + этилен (избыток)	Отсутствие воздуха, Bz_2O_2, вода, 74—76°, 860—940 *атм*, 9,25 часа	Сополимер с содержанием 2,23% фосфора	
$CH_2=C(CN)CH_2P(=O)[N(C_2H_5)_2]_2$ (I)	Bz_2O_2, нагревание	Твердая формуемая смола	[60]
I + акрилонитрил	То же	Сополимеризуются	
I + метилакрилат	» »	»	
I + метилметакрилат	» »	»	
I + стирол	» »	»	
$CH_2=C(CN)CH_2P(=O)[N(C_3H_7)_2]_2$ (I)	Bz_2O_2, нагревание	Твердая формуемая смола	[60]
I + акрилонитрил	То же	Сополимеризуются	
I + метилакрилат	» »	»	
I + метилметакрилат	» »	»	
I + стирол	» »	»	
$CH_2=C(CN)CH_2P(=O)(NHCH_3)_2$ (I)	Bz_2O_2, нагревание	Твердая формуемая смола	[60]
I + акрилонитрил	То же	Сополимеризуются	
I + метилакрилат	» »	»	
I + метилметакрилат	» »	»	
I + стирол	» »	»	
$CH_2=C(CN)CH_2P(=O)(R)(OR')$			
R — R'			
$-NHCH_3$ — $-C_2H_5$	Bz_2O_2, негревание	Полимеризуется	[60]
$-N(C_2H_5)_2$ — $-C_4H_9$	То же	»	
$-N(C_2H_5)_2$ — $-C_6H_5$	» »	»	

Таблица 100

Полимеры ди- и триэтиленимидов кислот фосфора

(полимеризуются в присутствии кислых катализаторов)

Мономер	Литература	Мономер	Литература
$R{-}PO\left[N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\right.\right]_2$		$(C_4H_9)_2N{-}$ (R)	[422]
R		$(C_8H_{17})_2N{-}$	[422]
$C_2H_5O{-}$	[416]	$\begin{matrix}C_6H_5\\ CH_3\end{matrix}\rangle N{-}$	[416]
$ClCH_2CH_2O{-}$	[416]	$\begin{matrix}C_6H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\rangle N{-}$	[416]
$C_4H_9O{-}$	[417]	$(C_2H_5)_2NPS\left[N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\right.\right]_2$	[430]
$C_8H_{17}O{-}$	[417]	$PS\left[N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH{-}CH_3\end{matrix}\right.\right]_3$	[430]
$C_6H_5O{-}$	[416]	$R{-}\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}\left[N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\right.\right]_2$	
$(CH_3)_2C_6H_3O{-}$	[416]	R	
$2\text{-}C_{10}H_7O{-}$	[416]	$C_2H_5{-}$	[59]
$\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\rangle N{-}$	[420]	$(CH_3)_2C{=}CH{-}$	[59]
$(C_2H_5)_2N{-}$	[420]	*цикло*-$C_6H_{11}{-}$	[59]
$(CH_2)_5N{-}$ (цикл)	[416]	$C_6H_5{-}$	[59]
$PO\left[N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH{-}CH_3\end{matrix}\right.\right]_3$	[424]	$4\text{-}ClC_6H_4{-}$	[59]
$RPO\left[N\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ \vert\\ CH_2\end{matrix}\right.\right]_2$		$4\text{-}CH_3C_6H_4{-}$	[59]
		$2\text{-}C_{10}H_7{-}$	[59]

процессы, получившие название механохимических, протекают через полимерные свободные радикалы, образующиеся при разрыве главных валентностей в макромолекулах.

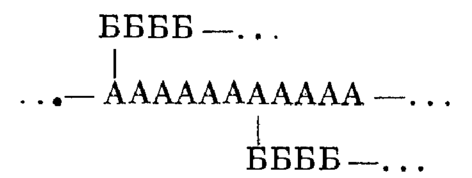
Действие на полимеры света, тепла, ультрафиолетовых лучей, ультразвука и т. д. также может приводить к образованию свободных макромолекулярных радикалов (но без разрыва основных полимерных цепей), например, в результате отщепления атома водорода, галоидов и т. д. Такие высокомолекулярные свободные радикалы могут инициировать полимеризацию мономера, если последний присутствует в системе, а также давать новые макромолекулы за счет реакций рекомбинации или диспропорционирования. Эти явления были положены в основу получения новых типов полимеров.

Если полимеру дать набухнуть в мономере другого типа, а затем подвергнуть его сильному механическому воздействию, то образовавшиеся макромолекулярные свободные радикалы инициируют полимеризацию мономера. Образующийся таким образом сополимер состоит из чередующихся участков — блоков — обоих полимеров (например, каучук — стирол), схематично представленных следующим образом:

.... — ААААББББААААББББ — ....

Такие блок-сополимеры часто соединяют в себе хорошие качества обоих составных частей, например эластичность каучука и твердость стирола.

«Графт», или привитые сополимеры, получаются в результате того, что на основной цепи одного полимера каким-либо способом (действием света, тепла, кислорода, ультразвука, ионизационным облучением и т. п.) создаются свободные валентности, т. е. реактивные точки, от которых могут начать рост более или менее длинные боковые цепочки другого полимера. Так, например, получают привитые сополимеры ненасыщенных полиэфиров и стирола, полиметилвинилкетона и акрилонитрила, полистирола или натурального каучука и метилметакрилата, натурального каучука и акрилонитрила и т. д. следующего общего вида:



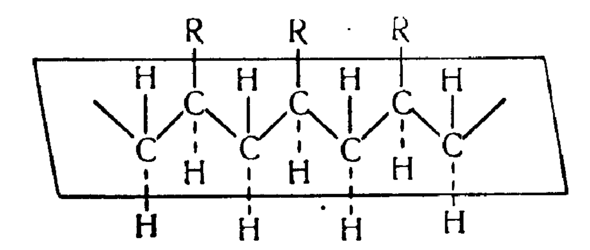
Высокомолекулярные вещества, полученные таким путем, обладают весьма ценными свойствами, которые часто отсутствуют у исходных полимеров. Так, например, получены улучшенные типы каучуков [477, 481], полиамидных волокон [481] и т. д. Это направление химии высокомолекулярных соединений открывает большие возможности для создания полимерных материалов с комплексом новых ценных свойств.

Большой интерес вызывают работы Натта и сотрудников [480] в области синтеза и изучения так называемых стереорегулярных полимеров, обладающих строго упорядоченным строением макромолекул. Известно, что пространственное расположение полимерных цепей оказывает большое влияние на свойства высокомолекулярных соединений.

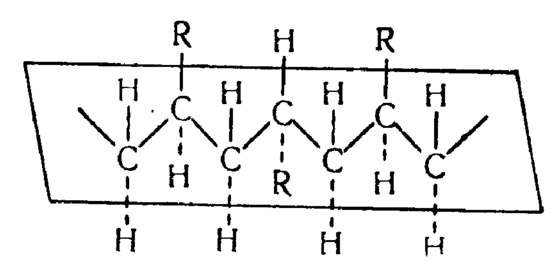
Если спроектировать на плоскость углеродный скелет несимметричного полиолефина (полипропилена, полистирола и т. д.), то на плоскости получится зигзагообразная линия (см. ниже). Замещающие группы, связанные с третичными углеродными атомами, могут находиться как по одну, так и по другую сторону этой плоскости. При этом возникает новый тип стереоизомерии, зависящий от расположения третичных углеродных атомов друг относительно друга. При беспорядочном расположение этих замещающих групп по обе стороны такой плоскости получаются

обычные («атактические», по терминологии Натта) полимеры, характеризующиеся аморфным строением, более низкими (по сравнению с стереорегулярными полимерами) температурами размягчения и физико-механическими характеристиками.

Натта и сотрудники подробно изучили полимеризацию ряда непредельных соединений в присутствии гетерогенных катализаторов кристаллического строения, получаемых на основе взаимодействия низших хлоридов титана ($TiCl_2$ или $TiCl_3$) с галоидсодержащими алюминийалкилами. Работы Натта, продолжающие и углубляющие исследования Циглера в области полимеризации под влиянием металлоорганических соединений, получения полиэтилена без давления и т. д., показали, что в присутствии таких катализаторов (по Натта, стереоспецифических) происходит однотипный — с точки зрения пространственной изомерии — рост цепи. При этом образуются полимеры, в которых замещающие группы при третичных атомах углерода располагаются либо по одну сторону плоскости це-



пи — так называемые изотактические полимеры, либо по обе стороны, регулярно чередуясь с атомами водорода—



так называемые синдиотактические полимеры.

Такие полимеры обычно имеют кристаллическое строение и лучшие физико-механические свойства по сравнению с обычными (атактическими) полимерами.

Итальянскими химиками разработаны также способы получения блокгомополимеров с определенным процентным содержанием кристаллических структур. В таких полимерах чередуются участки с изотактическим и атактическим строением. Это дало возможность приготовления высокомолекулярных соединений с широким набором заданных свойств.

В нашу задачу не входит сколько-нибудь подробное рассмотрение затронутых вопросов. Мы хотели лишь указать на последние достижения макромолекулярной химии, ибо нет сомнения, что в той или другой степени эти успехи будут распространены и на область элементоорганических и, в частности, фосфорсодержащих высокомолекулярных соединений (уже известны изотактические винильные полимеры, содержащие кремний [482]).

КАРБОЦЕПНЫЕ ПРОДУКТЫ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Описано несколько случаев поликонденсации фосфорсодержащих ароматических соединений, в результате которой образуются пространственные карбоцепные высокомолекулярные вещества. Сюда относится взаимо-

Таблица 101

Продукты поликонденсации ароксиметилфосфиновых кислот с формальдегидом [485]

Компоненты	Условия реакции	Характер продукта реакции
$C_6H_5OCH_2PO(OH)_2$+37%-ный формальдегид (избыток)	Кипячение смеси в течение 3 час. при постепенном повышении температуры (вследствие удаления воды) от 110 до 140°	Плавкий, водорастворимый
$C_6H_5OCH_2PO(OH)_2$ + 37%-ный формальдегид (избыток)	То же, свыше 4 час.	Твердый, хрупкий, неплавкий, нерастворимый
$C_6H_5OCH_2PO(ONa)_2$+37%-ный формальдегид (избыток)	То же, свыше 4 час. (с подкислением)	То же
$C_6H_5OCH_2PO(OH)_2$ + фенол + формальдегид (10,6%-ный)	То же	Твердое вещество янтарного цвета
$C_6H_5OCH_2PO(OH)_2$ + параформальдегид + меламин	Смесь первых двух компонентов кипятили 2 часа, нейтрализовали аммиаком, добавили меламин и кипятили 1 час	Смола, содержащая группы $—PO(OH)_2$
4-$ClC_6H_4OCH_2PO(OH)_2$+формальдегид (37%-ный)	110°—4 часа, 140°—16 час.	Плавкий, растворимый в холодной воде
3-$CH_3C_6H_4OCH_2PO(OH)_2$ + 37%-ный формальдегид (избыток)	То же	Твердый, хрупкий

действие монорезорцинфосфата [483, 484] или ароксиметилфосфиновых кислот [485] с избытком формальдегида. При нагревании смесей таких веществ в кислых или щелочных средах происходит фенол-формальдегидная поликонденсация обычного типа.

Если в ароматических кольцах их орто- или пара-положения будут заняты заместителями, то получаются линейные продукты поликонденсации, а не пространственные [485]. Свойства карбоцепных продуктов поликонденсации фосфорорганических соединений приведены в табл. 101.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, СИНТЕЗИРУЕМЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ С ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Поливинилфосфинаты и поливинилфосфаты были получены обработкой поливинилового спирта хлорокисью фосфора, хлорангидридами фосфиновых или фосфорных кислот обычно в присутствии органических оснований [486—491], ортофосфорной кислотой (иногда в присутствии пятиокиси фосфора [488, 490, 492, 493], а также фосфатом мочевины или фосфорной кислотой и мочевиной [490, 494], например:

$$\left[\begin{array}{c}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\end{array}\right]_n + nC_6H_5POCl_2 + 2nC_5H_5N \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{c}-CH_2-\underset{|}{CH}-CH_2-\underset{|}{CH}-\\ \quad O \qquad\qquad O \\ \quad \searrow \quad \swarrow \\ C_6H_5-P=O\end{array}\right]_n + 2nC_5H_5N\cdot HCl.$$

В получающихся соединениях описанных типов атомы фосфора связаны через кислороды с одной, двумя или тремя углеродными цепями:

$$\left[\begin{array}{c}-CH_2-CH-\\ | \\ O \\ | \\ P=O \\ \diagup\diagdown\end{array}\right]_n \qquad \begin{array}{c}[-CH_2-CH-]_n\\ | \\ O \\ | \\ O=P- \\ | \\ O \\ | \\ [-CH_2-CH-]_n\end{array}$$

или

$$\begin{array}{c}[-CH_2-CH-]_n\\ | \\ O \\ | \\ O=P-O-CH \\ | \qquad\quad | \\ O \qquad CH_2 \\ | \\ [-CH_2-CH-]_n\end{array}$$

Аналогичным путем можно вводить фосфор и в другие высокомолекулярные гидроксилсодержащие соединения, как, например, в полиаллиловый спирт [487]), крахмал и другие полисахариды [495—502].

При введении фосфорнокислых групп в крахмал получаются вещества различного типа в зависимости от сорта крахмала, метода его высушивания и способа ведения процесса. При фосфорилировании различных сортов крахмала, высушенного на воздухе или азеотропной отгонкой с бензолом содержащейся в нем воды, а также при ведении реакции в водной среде образуются растворимые в воде продукты, видимо, линейного строения. Если же крахмал высушивается азеотропной отгонкой воды с пиридином, который, очевидно, является и активирующим средством, то получаются нерастворимые вещества пространственного строения. В зависимости от вида применяемого крахмала изменяется набухаемость его нерастворимых фосфатов. Например, крахмал, полученный из картофеля, пшеницы, тапиоки и некоторых других веществ, дает фосфаты с разными степенями набухаемости в горячей воде, в то время как фосфаты кукурузного крахмала в ней практически не набухают [495]. Обстоятельный обзор по химии фосфатов углеводов сделан Фостером и Оверендом [503].

Много исследований посвящено получению фосфорсодержащих соединений целлюлозы и ее производных [504]. Для этого целлюлозе или изделиям, получаемым из нее, обычно дают набухнуть в подходящем растворителе и такую массу обрабатывают кислотами фосфора, или их хлорангидридами, моно- или диаммонийфосфатами, фосфатом мочевины, пирофосфатом гуанидина или другими фосфорсодержащими компонентами. При этом целлюлозные звенья соединяются с фосфором через кислород по типу

H, HO, H, O, H, OH, H, O, $CH_2OPO(OH\cdot NH_3)_2$; O, $NH_3\cdot HO—P$, O, O, H, H, O, H, O, CH_2OH

Поскольку этот тип соединений и относящаяся сюда литература обстоятельно рассмотрены в монографии Литтла [504], мы его больше касаться не будем и приведем только некоторые литературные ссылки более позднего периода [505—513].

Долгое время в целлюлозу вводили почти исключительно неорганические фосфорсодержащие группы. Несколько лет назад Марвел и Блюштейн [514], обработав ацетилированную (2,09 ацетильных группы на звено глюкозы) целлюлозу диэтилхлорфосфатом в пиридине, получили диэтилфосфат ацетилцеллюлозы. Аналогичный синтез в среде неорганического основания был недавно осуществлен Швенкером и Паску [515]. Другие органические фосфорсодержащие группы были введены в целлюлозу при обработке последней пентаэритритфосфорными кислотами [516].

Кроме описанных соединений, в которых исходная макромолекула связана с фосфором через кислород, известно много примеров, где такая связь осуществляется звеном фосфор — углерод. Марвел и Блюштейн, подвергнув хлорацетилированию частично этерифицированную целлюлозу, обработали полученные образцы хлорацетатов триэтилфосфитом [514]. Оказалось, что галоидсодержащая целлюлоза вызывает арбузовскую перегруппировку не хуже, чем многие алкилгалогениды, и в результате

образуется фосфорсодержащее производное целлюлозы со связью фосфор — углерод:

$$ROCOCH_2Cl + P(OC_2H_5)_3 \rightarrow ROCOCH_2 - PO(OC_2H_5)_2 + C_2H_5Cl,$$

где R — остаток ацетилцеллюлозы.

Описаны и другие случаи арбузовской перегруппировки триалкилфосфитов в присутствии полимеров, содержащих галоидметильные группы [517—519].

Как известно, открытое Фоссеком [520] взаимодействие треххлористого фосфора с карбонилсодержащими соединениями приводит к α-оксиалкилфосфиновым кислотам. Апсон [521], а также Марвел и Райт [522] исследовали подобную реакцию с высокомолекулярными веществами, имеющими в макромолекуле карбонильные группы. Авторы действовали на соответствующие сополимеры (например, метилвинилкетона, метакролеина, бензальацетона и т. д.) хлорангидридами кислот трехвалентного фосфора [PCl_3, $C_6H_5PCl_2$, $ROPCl_2$, $(RO)_2PCl$]. Полученные продукты обрабатывались ледяной уксусной кислотой, а затем водой. В результате этого в полимерах на местах карбонильных групп появлялись остатки α-оксифосфиновых кислот по схеме

$$\left[\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ C=O \\ | \end{array}\right]_n \xrightarrow[CH_3COOH;\ H_2O]{PCl_3} \left[\begin{array}{c} -CH-CH_2- \\ | \\ HO-C-PO(OH)_2 \\ | \end{array}\right]_n$$

Таким образом, можно в известной степени регулировать содержание фосфора в таких высокомолекулярных соединениях, применяя сополимеры с соответствующими долями карбонилсодержащих компонентов.

Полимеры, содержащие фосфорнокислотные группы, были получены также при обработке полиэтилена арилдихлорфосфинами и кислородом [523]:

$$A + ArPCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow \begin{array}{c} Ar \\ A \end{array}\!\!>P\!\!<\!\!\begin{array}{c} O \\ Cl \end{array} \xrightarrow{\text{омыление}} \begin{array}{c} Ar \\ A \end{array}\!\!>P(O)OH,$$

где A — звено полиэтилена.

(Подобный метод для синтеза хлорангидридов алкилфосфиновых кислот описан на стр. 21.)

Следует отметить, что растворимость в различных растворителях многих высокомолекулярных соединений со свободными фосфорнокислотными группами при термообработке или переосаждении обычно понижается, а иногда полностью исчезает, очевидно, за счет сшивания линейных макромолекулярных цепей [490, 491, 522]:

$$\left[\begin{array}{l} -CH_2-CH- \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad OPO(OH)_2 \end{array}\right]_n + \left[\begin{array}{l} \qquad\quad OH \\ \qquad\quad | \\ -CH_2-CH- \end{array}\right]_n \rightarrow \left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ | \\ O \\ | \\ PO(OH) \\ | \\ O \\ | \\ -CH_2-CH- \end{array}\right]_n + nH_2O$$

или

$$2\left[\begin{array}{l} -CH-CH_2- \\ \quad | \\ HOC-CH_3 \\ \quad | \\ OP(OH)_2 \end{array}\right]_n \rightarrow \left[\begin{array}{l} -CH-CH_2- \\ \quad | \\ HOC-CH_3 \\ \quad | \\ OPOH \end{array}\right]_n \left[\begin{array}{l} -CH-CH_2- \\ \quad | \\ HOC-CH_3 \\ \quad | \\ OPOH \end{array}\right]_n + nH_2O.$$

(обе группы OPOH связаны через общий атом O)

Известное распространение получило в последнее время введение фосфора в высокомолекулярные соединения при помощи хлористого алюминия. Если пространственные сополимеры стирола или винилнафталина с дивинилбензолом обработать треххлористым фосфором в присутствии $AlCl_3$, то выделяется хлористый водород, и в ароматическое ядро цепи входит группа — PCl_2, которую затем обычными приемами можно превратить в эфирные или кислотные группы [524—527]:

$$R-C_6H_5 + PCl_3 \xrightarrow{AlCl_3} R-C_6H_4-PCl_2 + HCl,$$

где R — пространственный сополимер.

Если такому воздействию подвергаются хлорметилированные сополимеры стирола и дивинилбензола, то к звену сополимера можно присоединить две группы фосфиновой кислоты: одну к ароматическому ядру, другую к метиленовой группе, связанной с ядром [528]. Аналогичным образом была введена группа PCl_2 в поливинилхлорид [173].

Описана обработка фосфорными и фосфиновыми кислотами различных высокомолекулярных соединений, содержащих α-окисные группы, например, сополимера аллилглицидилового эфира со стиролом. При этом образуются растворимые в органических растворителях полифосфаты линейного строения, которые после термической обработки превращаются в трехмерные неплавкие и нерастворимые смолы [529—531].

Запатентовано получение высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений, видимо обладающих карбоцепным строением, путем обработки различных каучуков или полиолефинов галоидангидридами фосфинистых кислот [532—534] или пятисернистым фосфором [535—537], а также взаимодействия фенол-формальдегидных смол с тетраэтилпирофосфатом [173]. В ряде случаев для введения фосфора в органические полимеры была использована активность атома водорода в диалкилфосфитах. Последние легко конденсировались с продуктами взаимодействия аминометилполистирола и ацетальдегида [277]:

$$\left[\begin{array}{l} -CH_2-CH- \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_4 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad CH_2N=CHCH_3 \end{array}\right]_n + HPO(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{l} -CH_2-CH- \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_4CH_2NHCH(CH_3)PO(OC_2H_5)_2 \end{array}\right]_n;$$

аминополистирола и пиридин-2-альдегида [277]:

$$\left[\begin{array}{l} -CH_2-CH- \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_4-N=CH-Py \end{array}\right]_n + HPO(OC_2H_5)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[\begin{array}{l} -CH_2-CH- \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad C_6H_4NHCH(Py)PO(OC_2H_5)_2 \end{array}\right]_n, \text{ где Py — пиридин-2,}$$

и некоторыми другими полимерами [277].

Известно взаимодействие насыщенных и ненасыщенных органических полимеров с различными непредельными эфирами кислот фосфора. Первый случай [538] представляет собой реакцию передачи цепи, второй является одним из вариантов сополимеризации [453, 454, 475, 539—541].

$$\begin{array}{l} \ldots-R-CH=CH-R-\ldots \\ \ldots-R-CH=CH-R-\ldots \end{array} + CH_2=CHPO(OCH_2CH_2Cl)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad\quad | \\ \ldots-R-CH-CH-R-\ldots \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CHPO(OCH_2CH_2Cl)_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \ldots-R-CH-CH-R-\ldots, \end{array}$$

где R — участки макроцепи.

В результате таких реакций образуются пространственно построенные фосфорорганические полимеры, в которых фосфор соединен с макромолекулярными цепями не непосредственно и не через кислород, как было описано ранее, а через углеродные, углерод-кислородные или углерод-азотные мостики, например:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad \vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \ldots-R-CH-CH-R-\ldots \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH_2 \qquad\qquad O \qquad\qquad CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\quad CH-CH_2O-P-OCH_2-CH \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \ldots \end{array}$$

Недавно было описано отверждение некоторых метилолполиамидных смол при помощи оксиметилфосфиновой кислоты. При этом образуются пространственные фосфорсодержащие полимеры [542]. Типы связей фосфора с макроцепями в этих полимерах пока не известны. Свойства высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений, синтезируемых взаимодействием органических полимеров с фосфорсодержащими веществами, приведены в табл. 102—104.

Таблица 102

Полимеры, в которых фосфор соединен с макромолекулой связью P—O—C

Органическое высокомолекулярное вещество	Фосфорсодержащий компонент	Условия реакции	Характер продукта реакции	Примечание: Содержание P, %	Литература
Поливиниловый спирт (низковязкий)	$POCl_3$	Реакция в диоксане; выделяющийся HCl удаляли в вакууме	Серый порошок, содержащий хлор, нерастворимый в органических растворителях		[490]
То же	$POCl_3$	Гидролиз полученного продукта	Желто-оранжевый продукт, не содержащий хлора. Набухает, но не растворяется в органических растворителях. По анализу соответствует отношению одной фосфатной к трем винильным группам	14,72	[490]
Поливиниловый спирт (высоковязкий)	$POCl_3$	Реакция в хлороформе с последующим гидролизом	Желтый гранулированный продукт, нерастворимый в воде		[490]
Поливиниловый спирт (низковязкий)	H_3PO_4 (85%-ная)	Смесь нагревали	Черный нерастворимый в воде продукт	Следы	[490]
То же	H_3PO_4 (85%-ная)	Взаимодействие 300 г H_3PO_4, 175 г мочевины и 100 г поливинилового спирта при 110—150°. Продукт растворяли в воде, осаждали спиртом и сушили в вакууме	Твердый белый продукт, растворим в воде, нерастворим в органических растворителях. Отвечает составу $\left[-CH_2-CH(-O-PO(ONH_4)(OH))-\right]_n$	19,6	[490, 494]
Поливиниловый спирт	H_3PO_4	Условия не приведены	Желеобразный или каучукоподобный продукт, нерастворимый в воде		[488]
Поливиниловый спирт (волокна), содержащий 10—15% влаги	$H_3PO_4+P_2O_5$	Комнатная температура, 24 часа	Волокна поливинилфосфата	12	[492]
То же	$H_3PO_4+P_2O_5$	То же, 96 час.	То же	18,9	[492]
Поливиниловый спирт (низковязкий)	$H_3PO_4+P_2O_5$	Поливиниловый спирт : H_3PO_4= 1 : 100; смесь выдерживалась 3 дня при комнатной температуре	Нерастворимый в воде	20,0	[496]

Таблица 102 (продолжение)

Органическое высокомолекулярное вещество	Фосфорсодержащий компонент	Условия реакции	Характер продукта реакции	Примечание: Содержание P, %	Литература
Поливиниловый спирт (низковязкий)	$H_3PO_4+P_2O_5$	Поливиниловый спирт : H_3PO_4=1:2; режим тот же	Частично растворимый в воде	8,0	[490]
То же	H_3PO_4 (85%-ная)	Поливиниловый спирт: H_3PO_4=1:3,5; смесь выдерживалась 3 дня в вакуум-эксикаторе над P_2O_5	Растворимый в воде	2,4	[490]
» »	$(C_6H_5)_2POCl$	Взаимодействие в избытке пиридина, удаление $C_5H_5N \cdot HCl$ и осаждение поливинилфосфината водной щелочью и сушка	Нерастворимый в воде, белый резиноподобный	10,98	[486]
		Взаимодействие полученного продукта с пропионовым альдегидом дает соответствующий ацеталь	То же, но продукт более твердый		[486]
Поливиниловый спирт	$C_6H_5POCl_2$	Взаимодействие в избытке пиридина. Удаление $C_5H_5N \cdot HCl$, осаждение поливинилфосфината водной щелочью и сушка	Белый, нерастворимый в воде, негорючий		[486]
Поливинилбутираль, содержащий 20% незамещенных гидроксильных групп	$C_6H_5POCl_2$	То же	Белый порошок	5,23	[486]
То же	$(C_6H_5)_2POCl$	» »	Прозрачные бесцветные гранулы, т. размягчения 100°, т. пл. 160°		[486]
Целлюлоза	Продукт взаимодействия $(C_2H_5O)_2 \cdot P(O)OCH_2CH_2OH$ с димером 2,4-анизилендиизоцианата	Пропитывание целлюлозы вторым компонентом и прогревание	Фосфор- и азотсодержащие производные целлюлозы		[543]
Целлюлоза	Продукт взаимодействия $(C_2H_5O)_2 \cdot P(O)CH_2NHCH_3$ с димером 2,4-толуилендиизоцианата	То же	То же		[543]

Таблица 102 (окончание)

Органическое высокомолекулярное вещество	Фосфорсодержащий компонент	Условия реакции	Характер продукта реакции	Примечание: Содержание P, %	Литература
Целлюлоза	Продукт взаимодействия $(CH_3)_2 \cdot P(=O)C_6H_4OH$ с димером 2,4-толуилендиизоцианата	Пропитывание целлюлозы вторым компонентом и прогревание	Фосфор- и азотсодержащие производные целлюлозы		[543]
Частично аминизированная целлюлоза	$(HOCH_2)_4PCl$ (см. стр. 240)				
Частично ацетилированная целлюлоза	$ClPO(OC_2H_5)_2$	Взаимодействие в пиридине при комнатной температуре; продукт отфильтровали, промыли и высушили	Продукт нерастворим в ацетоне, метиленхлориде и его смеси с этиловым спиртом. Не горюч, в пламени разлагается. Состав (средний) полимерного звена: $C_6H_7O_2(OH)_{0,21}(OCOCH_3)_{2,05} \cdot [OPO(OC_2H_5)_2]_{0,70}$	6,27	[514]
Хлопок	H_3PO_4	Пропитка изделий из хлопка раствором следующего состава (в %): мочевины — 49,6; H_3PO_4 — 18,4; воды—32; избыток раствора удаляли, изделие сушили при 150° и промывали	Волокна фосфорилированного хлопка		[507]
Хлопок	$ClCH_2CH_2OPO(OH)_2$	Не описано			[507]
Хлопок	Пентаэритритфосфорные кислоты или их аммониевые соли	Взаимодействие при 130—160°, 15 мин.	Пентаэритритфосфорные эфиры целлюлозы		[516]

Примечание. О фосфорсодержащих производных целлюлозы см. также [504].

Таблица 102а

Фосфаты крахмала

(нерастворимые и набухающие в воде) [495]

Смесь реагентов в пиридине — крахмал кукурузный сухой (активированный пиридином) и $POCl_3$ — выдерживали при 70°, охлаждали и отфильтровывали; осадок обрабатывали водой, 5%-ным NaOH и, наконец, HCl

Условия реакции		Характер продукта реакции				Условия реакции		Характер продукта реакции			
Отношение $POCl_3$ к безводному звену глюкозы, моли	время, часы	содержание P, %	содержание связей фосфора с макроцепями, %			Отношение $POCl_3$ к безводному звену глюкозы, моли	время, часы	содержание P, %	содержание связей фосфора с макроцепями, %		
			с одной цепью	с двумя цепями	с тремя цепями				с одной цепью	с двумя цепями	с тремя цепями
0,75	3	7,0	52	37	11	3	1 (при 115°)	12,1	62	23	15
1,50	3	12,2	59	28	13	3	2	11,8	61	30	10
3	0,5	6,9	54	40	7	3	4	12,4	62	26	12
3	1 (при 40°)	2,8	61	26	13	3	6	12,5	62	27	11
3	1	10,8	57	31	12	3	10	12,3	64	26	10

Таблица 103

Полимеры, в которых фосфор соединен с макромолекулой связью P—C

Органическое высокомолекулярное вещество	Фосфорсодержащий компонент	Условия реакции	Характер продукта реакции	Примечание: Глубина реакции, %	Примечание: Содержание P в продукте, %	Литература
Полимер метилвинилкетона (I)	PCl_3	Раствор полимера в диоксане взбалтывали 10—24 часа с избытком PCl_3, 24—48 час.— с ледяной уксусной кислотой, затем — с избытком воды. Выпавший продукт очищали переосаждением	Коричневатый, нерастворимый в бензоле, хлороформе и диметилформамиде; набухает, но не растворяется в 15%-ном водном аммиаке; не размягчается при 320°; очень огнестоек	89	18,1	[522]
Сополимер:						
I 13% + стирол 87%	PCl_3	То же	Растворим в диоксане, хлороформе, диметилформамиде, ограниченно — в бензоле; размягчается при 257—262°, горюч	40	0,96	[522]
24% 76%	PCl_3	» »	Растворим в хлороформе, ограниченно — в диметилформамиде и бензоле; после переосаждения растворимость падает; размягчается (с разложением) при 240°, горюч	37	1,8	[522]
29% 71%	$C_6H_5OPCl_2$	» »	Ограниченно растворим в бензоле; плавится при 235—240°; загорается с трудом	10	0,39	[522]
I 36% + бутадиен 64%	PCl_3	» »	Растворим в диоксане, нерастворим в бензоле, горюч	4	0,28	[522]
I 19% + метилакрилат 81%	PCl_3	» »	Нерастворим в диоксане, хлороформе, бензоле; размягчается при 310°; разлагается, но не горит в пламени	69	2,67	[522]

Таблица 103 (продолжение)

Органическое высокомолекулярное вещество	Фосфорсодержащий компонент	Условия реакции	Характер продукта реакции	Примечание: Глубина реакции, %	Примечание: Содержание P в продукте, %	Литература
Сополимер: I + метилметакрилат 32% 68%	PCl_3	Раствор полимера в диоксане взбалтывали 10—24 часа с избытком PCl_3, 24—48 час.—с ледяной уксусной кислотой, затем—с избытком воды. Выпавший продукт очищали переосаждением	Частично растворим в диоксане, нерастворим в бензоле; не размягчается при 310°; огнестоек	62	4,09	[522]
Метакролеин + стирол 29% 71%	PCl_3	То же	Растворим в диметилформамиде, частично растворим в хлороформе и бензоле; размягчается с разложением при 210°; горит только в открытом пламени	10	7,33	[522]
Коричный альдегид + стирол 12% 88%	PCl_3	» »	Растворим в бензоле, хлороформе, диоксане (после переосаждения растворимость падает); размягчается с обугливанием при 225—235°, горюч	100	2,24	[522]
Метилизопропенилкетон + + стирол 28% 72%	PCl_3	» »	Растворим в диоксане, хлороформе; растворим в бензоле на 28%, размягчается при 234—237°; менее горюч, чем исходный сополимер			[522]
Бензальацетон + стирол 11% 89%	PCl_3	» »	Реакция практически не идет			[522]
Бензальацетофенон + стирол 29% 71%	PCl_3	» »	То же			[522]
Поливинилхлорид	PCl_3	Смесь кипятили в присутствии $AlCl_3$; осадок отфильтровали, промыли дихлорэтаном и разложили водой	Полимер, содержащий фосфорнокислые группы, нерастворим в органических растворителях			[173]

Таблица 103 (окончание)

Органическое высокомолекулярное вещество	Фосфорсодержащий компонент	Условия реакции	Характер продукта реакции	Примечание: Глубина реакции, %	Примечание: Содержание P в продукте, %	Литература
Сополимер стирол — дивинилбензол, содержащий хлорметильные группы	$P(OC_2H_5)_3$	Сополимер обрабатывали триэтилфосфитом при 150°; полученный продукт гидролизовали	Нерастворимый сополимер, содержащий функциональные группы $PO(OH)_2$			[518]
Сополимер стирол — дивинилбензол	PCl_3	Смесь кипятили в присутствии $AlCl_3$; продукт реакции гидролизовали и окисляли	То же			[525, 526]
Сополимер стирол — дивинилбензол, содержащий хлорметильные группы	PCl_3	То же	» »			[528]
Сополимер винилнафталин — дивинилбензол	PCl_3	» »	» »			[527]
Сополимер стирол + изобутилен 15% 85%	P_2S_5	150—180°, 30 мин.	Сополимер, содержащий фосфор			[533]
Каучук (светлый креп)	Различные арилдихлорфосфины	Смесь перемешивали и нагревали, затем удаляли растворитель и обрабатывали водой	Каучукоподобный продукт, устойчивый к растворителям и маслам			[532]

Таблица 104

Полимеры, в которых фосфор соединен с макромолекулой мостиками из нескольких атомов углерода, углерода и кислорода или углерода и азота

Органическое высокомолекулярное вещество	Фосфорсодержащий компонент	Условия реакции	Характер продукта реакции	Литература
Ненасыщенные полиэфиры, получаемые взаимодействием малеинового ангидрида, фталевого ангидрида и полигликолей	$CH_2{=}CHPO(OCH_2CH_2Cl)_2$	Нагревание смеси компонентов и стирола в присутствии перекисей	Огнестойкие полиэфиры с пространственным строением	[539]
Поливинилацетат (80%)	$PO(OCH_2CH{=}CH_2)_3$ (20%)	2% Bz_2O_2, 120°, 15 мин., 280 *атм*	Негорючий, нерастворимый в органических растворителях с хорошими механическими свойствами	[538]
Ненасыщенные полиэфиры	$ClCH_2PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Bz_2O_2, нагревание	Твердые прозрачные огнестойкие, нерастворимые	[475]
Алкидная смола. Состав: этиленгликоль, пропиленгликоль, малеиновый ангидрид, дихлорфталевый или тетрахлорфталевый ангидрид, диалкилфталат, гидрохинон, наполнители	$C_6H_5PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Раствор Bz_2O_2 в C_6H_5—$PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	То же	[454]
Непредельная алкидная смола из диэтиленгликольмалеината	$C_6H_5PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (форполимер)	Азот, перекись ацетила или бензоила, 85—100°	Прозрачные смолы, огнестойкость которых быстро повышается с увеличением количества фосфорсодержащего компонента	[453]
триэтиленгликольмалеината	$C_6H_5PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (форполимер)	То же	То же	[453]
диэтиленгликольфумаратсебацината	$C_6H_5PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$ (форполимер)	» »	» »	[453]
Непредельные алкидные смолы	$4\text{-}ClC_6H_4PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	Перекиси, нагревание	Огнестойкие продукты	[453]
То же	$CH_3C_6H_4PO(OCH_2CH{=}CH_2)_2$	То же	» »	[453]
Непредельная алкидная смола из диэтиленгликольмалеината	$C_6H_5PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	Азот, перекись ацетила или бензоила, 85—100°	Прозрачные смолы, огнестойкость которых быстро повышается с увеличением количества фосфорсодержащего компонента	[453]

Таблица 104 (окончание)

Органическое высокомолекулярное вещество	Фосфорсодержащий компонент	Условия реакции	Характер продукта реакции	Литература
Непредельная алкидная смола из:				
триэтиленгликольмалеината	$C_6H_5PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	Азот, перекись ацетила или бензоила, 85—100°	Прозрачные смолы, огнестойкость которых быстро повышается с увеличением количества фосфорсодержащего компонента	
диэтиленгликольфумарата	$C_6H_5PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	То же	То же	
диэтиленгликольмалеината	$4\text{-}ClC_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	» »	» »	
триэтиленгликольмалеината	$4\text{-}ClC_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	» »	» »	[453]
диэтиленгликольфумаратсебацината	$4\text{-}ClC_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	» »	» »	
диэтиленгликольмалеината	$CH_3C_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	» »	» »	
триэтиленгликольмалеината	$CH_3C_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	» »	» »	
диэтиленгликольфумаратсебацината	$CH_3C_6H_4PO[OCH_2C(CH_3){=}CH_2]_2$	» »	» »	
Фенолформальдегидная смола	$\left[(C_2H_5O)_2\underset{\underset{O}{\Vert}}{P}-\right]_2 O$	Смесь обрабатывали водной щелочью, промывали и высушивали в вакууме	Нерастворимый полимер, содержащий фосфорнокислотные группы	[173]
Этилениминометилполистирол $[-CH_2-\underset{\vert}{C}HC_6H_4CH_2N{=}CHCH_3]_n$	$HPO(OC_2H_5)_2$	Смесь нагревали при 100° 17 час., экстрагировали этиловым спиртом и высушивали	Полимер, содержащий % N — 5,7; % P—9,0	
Продукт реакции смолы (из ацетофенона и формальдегида) с этиламином	$HPO(OC_2H_5)_2$	Аналогично	Полимер, содержащий % N—4,0; % P—8,4	[277]
Продукт реакции аминополистирола и пиридин-2-альдегида	$HPO(OC_2H_5)_2$	»	Полимер, содержащий % N—7,5; % P—8,5	
Диазотированный аминополистирол	$HOC_6H_4\overset{\overset{HNC_2H_5}{\vert}}{C}HPO(OC_2H_5)_2$ (в растворе)	Смесь обрабатывали щелочью и водой; полимер промывали, фильтровали и сушили	Полимер, содержащий % P—3,2	

ГЛАВА V

ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР В ГЛАВНОЙ ЦЕПИ

Выше были рассмотрены методы синтеза, ведущие к образованию карбоцепных и гетероцепных высокомолекулярных соединений такого типа

$$\cdots\sim\sim\underset{\substack{| \\ =P \\ /\backslash}}{\sim}\sim\sim\underset{\substack{| \\ =P \\ /\backslash}}{\sim}\sim\sim\underset{\substack{| \\ =P \\ /\backslash}}{\sim}\sim\cdots$$

(волнистая линия изображает макромолекулярную цепь).

Принципиально другое строение имеют гетероцепные высокомолекулярные соединения с фосфором в главной цепи:

$$\cdots\sim\sim\underset{|}{\overset{\|}{P}}\sim\sim\underset{|}{\overset{\|}{P}}\sim\sim\underset{|}{\overset{\|}{P}}\sim\sim\cdots$$

(волнистая линия изображает звенья макромолекулярной цепи).

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ В ГЛАВНОЙ ЦЕПИ ФОСФОР И УГЛЕРОД

Высокомолекулярные соединения такого рода мало исследованы. Мак Кормак [544, 545] запатентовал процесс сополимеризации алкил- или арилдигалоидфосфинов с олефинами, диенами, непредельными сложными эфирами и т. д. Реакции идут в присутствии свободнорадикальных инициаторов. При обработке получающихся продуктов метиловым спиртом выделяется хлористый метил и образуются полимеры, содержащие фосфиноксидные группы. Автор не приводит механизма этих процессов, но можно предположить, что они протекают по следующей схеме:

$$n\underset{\substack{| \\ R}}{CH}=CH_2+n\underset{\substack{| \\ R'}}{PCl_2}\rightarrow\left[-\underset{\substack{| \\ R}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{| \\ R'}}{\overset{Cl\ \ Cl}{\overset{\diagdown\diagup}{P}}}-\right]_n\xrightarrow{2nCH_3OH}$$

$$\rightarrow 2nCH_3Cl+nH_2O+\left[-\underset{\substack{| \\ R}}{CH}-CH_2-\underset{\substack{| \\ R'}}{\overset{\substack{O \\ \|}}{P}}-\right]_n$$

Отметим, что при применении сопряженных диенов в присутствии ингибиторов полимеризации эту реакцию в большей или меньшей степени удавалось направлять в сторону образования мономерных окисей непредельных циклических фосфинов [283, 284] (см. стр. 87), хотя известные количества полимерных продуктов получались всегда. Это объясняется с одной стороны наличием ингибиторов, затрудняющих течение полимеризационных процессов, а с другой — бо́льшей прочностью пятичленных циклов (образующихся в случае диенов) по сравнению с трехчленными, могущими возникать при наличии олефинов.

Гетероцепные полимеры, имеющие в главной цепи углерод и фосфор, были также получены при взаимодействии пентаметилендимагнийдибромида с дибутилфосфористой кислотой и с дихлорангидридом диэтиламидофосфорной кислоты [546], например

$$n\mathrm{BrMg(CH_2)_5MgBr} + n\mathrm{HPO(OC_4H_9)_2} \rightarrow \left[-\overset{\mathrm{H}}{\underset{\underset{\mathrm{O}}{\|}}{\mathrm{P}}}(\mathrm{CH_2})_5- \right]_n$$

и при поликонденсации солей фосфония с альдегидами [547].

Колесников, Коршак и Жубанов [367, 368, 548] показали возможность поликонденсации арилдихлорфосфинов с 1,2-дифенилэтаном в присутствии хлористого алюминия:

$$n\mathrm{Cl}-\underset{\mathrm{Ar}}{\mathrm{P}}-\mathrm{Cl} + n\,\mathrm{C_6H_5}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{C_6H_5} \xrightarrow{\mathrm{AlCl_3}}$$

$$\rightarrow \mathrm{H}\left[-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\underset{\mathrm{Ar}}{\mathrm{P}}-\right]_n-\mathrm{C_6H_4}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{C_6H_5}$$

Наряду с такой поликонденсацией, наблюдалось также и переарилирование 1,2-дифенилэтана.

Свойства высокомолекулярных соединений, содержащих в главной цепи фосфор и углерод, приведены в табл. 105.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ В ГЛАВНОЙ ЦЕПИ ФОСФОР, КИСЛОРОД И УГЛЕРОД (ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИЭФИРЫ)

Одним из общих методов получения фосфорсодержащих полиэфиров является реакция поликонденсации эквимолекулярных количеств дигалоидангидридов кислот фосфора с гликолями или двухатомными фенолами, имеющими гидроксилы в мета- или пара-положении. Реакция проводится при повышенной температуре, при хорошем перемешивании реакционной смеси, часто в присутствии катализаторов — галогенидов тяжелых металлов. По мере течения поликонденсации реакционная масса густеет, что затрудняет выделение хлористого водорода и доведение процесса до конца. Поэтому в ходе реакции систему обычно продувают инертным газом; когда же реакция приближается к концу, температуру смеси поднимают (иногда до 250—300°), чтобы она не была слишком густой,

Таблица 105

Продукты взаимодействия алкил- и арилдихлорфосфинов с непредельными соединениями и 1, 2-дифенилэтаном, а также некоторых фосфорорганических соединений с пентаметилендимагнийдибромидом

Компоненты	Условия реакции	Характер сополимера	Примечание: Содержание P, %	Литература
$C_2H_5PCl_2$ + 2-бромбутадиен-1,3	Нагревание в циклогексане (при 40—60°) смеси компонентов и α, α-азо-бис-(α-метилизокапронитрила). Затем сополимер обрабатывали водой или метиловым спиртом, экстрагировали подходящим растворителем и высушивали	Желтый, твердый	12,3	[545]
$C_2H_6PCl_2$ + изопрен	То же	Коричневый, стеклоподобный	18,0	[545]
$C_6H_5PCl_2$ + акрилонитрил 77% 23%	» »	Кремового цвета, твердый	2,5	[544]
$C_6H_5PCl_2$ + аллилметиловый эфир 77% 23%	» »	Красноватая жидкость	15,1	[544]
$C_6H_5PCl_2$ + метилметакрилат	» »	Стеклообразный	2,9	[544]
$C_6H_5PCl_2$ + бутадиен	» »	Желтый, твердый		[545]
$C_6H_5PCl_2$ + 2-хлорбутадиен-1,3	» »	Красноватый, твердый	13,3	[545]
$C_6H_5PCl_2$ + 2,3-дихлорбутадиен-1,3	» »	Кремового цвета, твердый	1,7	[545]
$C_6H_5PCl_2$ + изопрен (эквимолекулярные количества)	» »	Красноватый, стеклоподобный сополимер и продукт присоединения с т. кип. 160—165° (2 *мм*)	15,5	[544]
То же	То же, но после гидролиза и перед экстракцией продукт обрабатывали раствором NaCl	Полимер и продукт присоединения		[545]
» »	Взаимодействие компонентов без инициатора, с последующим гидролизом, экстракцией продукта и высушиванием	То же		[545]
» »	Взаимодействие компонентов под влиянием перекиси бензоила и ультрафиолетового облучения. Обработка прежняя	Полимер	14,9—15,9	[545]
$C_6H_5PCl_2$ + циклопентадиен	Взаимодействие компонентов в присутствии α, α-азо-бис-(α-метилизокапронитрила). Обработка прежняя	Твердый	11,8	[545]

Таблица 105 (окончание)

Компоненты	Условия реакции	Характер сополимера	Примечание: Содержание P, %	Литература
$C_6H_5PCl_2$ + стирол	Взаимодействие компонентов в присутствии α, α-азо-бис-(α-метилизокапронитрила). Обработка прежняя	Твердый	7,3	[544]
$C_6H_5PCl_2$ + акрилонитрил + изопрен	То же	Коричневый, стеклоподобный	15,0	[545]
4-$BrC_6H_4PCl_2$ + изопрен	» »	Белый, твердый	11,0	[545]
$C_6H_5PCl_2$ + 1,2-дифенилэтан	Нагревание (150—225°. 1—5 час.); смеси компонентов в присутствии $AlCl_3$	Светло-желтые полимеры, дающие пленки. Горят только в пламени; при удалении пламени гаснут; т. размягчения—до 35°. Звено полимера: $\left[-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{C_6H_5}{\underset{\mid}{P}}-\right]_n$		[367, 368]
4-$ClC_6H_4PCl_2$ + 1,2-дифенилэтан	То же	То же; т. размягчения — до 60°. Звено полимера: $\left[-C_6H_4-CH_2CH_2-C_6H_4-\underset{4\text{-}ClC_6H_4}{\underset{\mid}{P}}-\right]_n$		[367,368, 548]
$(C_2H_5)_2NPOCl_2$ + пентаметилендимагнийдибромид	Реакция в кипящем серном эфире с последующим гидролизом. Отделенную от мономерного продукта полимерную пентаметиленфосфиновую кислоту обрабатывали PCl_5, затем бутилатом натрия	Темное, вязкое, неперегоняющееся вещество. Разлагается при сильном нагревании в вакууме. Предположительное строение: $\left[-\overset{\overset{C_4H_9}{\mid}}{\overset{O}{\mid}}{P}O(CH_2)_5-\right]_n$		[546]
$HPO(OC_4H_9)_2$ + пентаметилендимагнийдибромид	Реакция в кипящем серном эфире с последующим гидролизом. Продукт окисляли бромной водой	Воскообразное, полутвердое вещество, частично растворимое в щелочи. Предположительное строение: $\left[-\overset{H}{\underset{O}{\underset{\Vert}{\overset{\mid}{P}}}}(CH_2)_5-\right]_n$		[546]

и остатки хлористого водорода удаляют в вакууме. Схема этой реакции такова:

$$nCl-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-Cl+nHO-R'-OH\rightarrow\left[-\underset{\displaystyle R}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-O-R'-O-\right]_n+2nHCl,$$

где R — алкилы, арилы, алкокси-, ароксигруппы, диалкил- или диариламидные группы, а R′— алкилены или арилены.

Характер гидроксилсодержащего компонента существенно влияет на ход реакции и свойства получающихся веществ. А. Е. Арбузов с сотрудниками [383, 394, 395], а затем и другие исследователи [396, 398—401, 409] показали, что взаимодействие гликолей с ди- или тригалоидангидридами кислот трех- и частично пятивалентного фосфора в значительной степени направляется в сторону образования индивидуальных продуктов — циклических эфиров или галоидангидридов кислот фосфора. Например:

$$RPOCl_2+HOR'OH\rightarrow \underset{\displaystyle \overset{\|}{O}}{RP}\langle{}^{O}_{O}\rangle R'$$

или

$$PCl_3+HOCH_2CH_2OH\rightarrow \begin{matrix}CH_2O\\ |\\ CH_2O\end{matrix}\rangle PCl.$$

Наряду с этими веществами, всегда образуются различные количества более или менее высокомолекулярных соединений, имеющих, по всей видимости, полиэфирное строение и представляющих собой густые жидкости [396, 401, 405].

Если описанная реакция ведется при повышенной температуре и применяются не вполне очищенные или даже не свежеперегнанные исходные вещества, то преобладает образование полиэфирных продуктов [396]. Коршак и сотрудники [401] нашли, что при нагревании индивидуальных циклических соединений, упомянутых выше, их циклы размыкаются, превращаясь в сравнительно низкомолекулярные полиэфирные цепи; при этом между циклическими и линейными веществами устанавливается определенное равновесие.

Следует отметить, что некоторые из индивидуальных соединений циклического строения настолько неустойчивы, что самопроизвольно при комнатной температуре постепенно превращаются в гелеобразные вещества [383, 394, 395], иногда это сопровождается выпадением белого фосфора.

При поликонденсации дигалоидангидридов кислот фосфора с ароматическими диоксисоединениями индивидуальных продуктов реакции выделить не удается. Реакционные смеси постепенно густеют и наконец превращаются в твердые смолы линейного строения, окрашенные в разные цвета, от светло-желтого до черного, с различными температурами размягчения [302, 549—559]. Следует подчеркнуть, что для получения полиэфиров с достаточно высокими молекулярными весами необходимо строго соблюдать эквимолекулярные соотношения обоих компонентов.

Полиэфиры на основе фосфиновых кислот $\left[-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{R}{\overset{|}{P}}} - O - C_6H_4 - O - \right]_n$ [302]

$$nRPOCl_2 + nHO - C_6H_4 - OH \rightarrow \left[-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{R}{|}}{P}} - O - C_6H_4 - O - \right]_n + 2nHCl$$

Полиэфиры фосфиновых кислот получали конденсацией хлорангидридов соответствующих кислот и гидрохинона в присутствии металлического олова (1%). Реакцию проводили в пробирке с отводом, снабженной барботером для пропускания азота. Исходные компоненты брали в эквимолекулярном соотношении. Условия конденсации были следующие: нагревание в токе азота: 4 часа при 140°; 7 час. при 170°; 1 час при 180°; 1 час при 190°; 3 часа при 200°. Катализатор—металлическое олово —добавляли в реакционную смесь при 170°.

Иногда для синтеза полиэфиров применялось взаимодействие гликолей или двухатомных фенолов с тригалогенидами кислот фосфора [560—562], а также со смесями ди- или тригалогенидов этих кислот [563, 564]. Более частными методами получения фосфорсодержащих полиэфиров является взаимодействие гликолей с диалкилфосфористыми кислотами [565], пятиокисью фосфора [566], триалкил-[567] или триарилфосфитами [142] (в последнем случае, наряду с полиэфирами, образуются мономерные циклические эфиры, см. стр. 115):

$$nP(OAr)_3 + nHOROH \nearrow \left[-\underset{}{\overset{\overset{Ar}{|}\atop{\overset{O}{|}}}{P}} - O - R - O - \right]_n + 2nArOH$$

$$nP(OAr)_3 + nHOROH \searrow nArOP\langle {}^{O}_{O} \rangle R + 2nArOH.$$

Для получения фосфорсодержащих эфиров применялась полипереэтерификация диэфиров фосфиновых кислот двухатомными фенолами [568]:

$$nRPO(OAr)_2 + nHOAr'OH \rightarrow \left[-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{R}{|}}{P}} - O - Ar' - O - \right]_n + 2nArOH$$

или неполными глицеридами [569], а также термическая поликонденсация β-хлорэтиловых эфиров кислот фосфора, сопровождающаяся выделением дихлорэтана [570—572]:

$$2nRPO(OCH_2CH_2Cl)_2 \rightarrow (2n-1)\,ClCH_2CH_2Cl +$$

$$+ ClCH_2CH_2 \left[-O-\overset{\overset{O}{\|}}{\underset{\underset{R}{|}}{P}} - OCH_2CH_2 - \right]_{2n} Cl.$$

Недавно было изучено взаимодействие дихлорангидридов замещенных фосфорных кислот с хинонами, в результате чего образуются фосфор- и хлорсодержащие полиэфиры, видимо, по следующей схеме [573]:

$$Cl-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OR}{|}}{P}}-Cl + O=C\langle\overline{\underline{\quad\quad}}\rangle C=O \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OR}{|}}{P}}-O-CCl\langle\overline{\underline{\quad\quad}}\rangle CCl-O-\right]_n$$

Описано образование фосфорсодержащих полиэфиров как побочных продуктов при термической изомеризации три-β, β′, β″-хлорэтилфосфита [574] или при арбузовской перегруппировке этого эфира действием галоидсодержащих соединений [575].

Интересно отметить, что широко распространенный метод синтеза карбоновых полиэфиров, заключающийся во взаимодействии дикарбоновых кислот с гликолями, не может быть перенесен на фосфорорганические соединения. Присутствие атома фосфора в молекуле настолько понижает активность гидроксилов, соединенных с ним, что удается этерифицировать только один из этих гидроксилов. Естественно, что получить при этом полиэфирные цепи невозможно.

В настоящее время наиболее изучены полиэфиры следующей общей формулы:

$$\left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\underset{\underset{\displaystyle Ar}{|}}{\displaystyle O}}{|}}{P}}-O-Ar'-O\right]_n$$

— так называемые форильные смолы [549—551].

Они являются прозрачными, слегка окрашенными или почти бесцветными, стеклообразными, иногда хрупкими веществами с молекулярными весами порядка 15 тыс. Выше температур плавления — это густые сиропы. По данным рентгеноструктурного исследования, в вытянутых волокнах форильных смол не наблюдается ориентации кристаллов. Эти смолы растворимы в ряде галоидсодержащих алифатических углеводородах, ароматических углеводородах, в их смесях со спиртами, нерастворимы в воде, спиртах, алифатических углеводородах и (кроме «форила 3») эфирах. Универсальный растворитель имеет следующий состав (в объемных процентах): этиловый спирт, денатурированный метиловым спиртом—8; толуол — 65; ксилол — 23; бутиловый спирт — 4.

Форильные смолы стойки к водным растворам неорганических солей, разбавленных щелочей и кислот при комнатных температурах. Они обладают хорошей адгезией ко многим металлам, стеклу, дереву, тканям, асбесту и ряду полимеров. Недостаточная адгезия наблюдается к полиэтилену и политетрафторэтилену.

Ниже приводятся некоторые свойства форильных смол (табл. 106—108).

Таблица 106

Некоторые физико-механические свойства форильных смол [550]

Смола	Боковая цепь*	n_D^{20}	d^{20}	Кислотность	Приведенная вязкость (η)	Т. размягчения, °С		Твердость (по методу с алмазной призмой)
						по методу кольца и шара	по Вика	
Форил 1	4-Фенилфенол	1,621	1,35	10	0,21	120	58	16,5**
Форил 2	2-Фенилфенол	1,619	1,34	10	0,30	115	51,5	19,3**
Форил 3	4-Октилфенол	1,550	1,34	9	0,28	100	43,5	10,3
Форил 23	Фенол + 4-фенилфенол	1,607						
Форил 70	Фенол	1,580	1,36		0,21	60	32	
Форил 100	2,4-Дихлорфенол	1,602						
Форил 100В	2,4-Дибромфенол	1,625						

* При получении форильных смол в качестве двухатомного фенола во всех случаях применялся гидрохинон.

** Близко к твердости непластифицированного полиметилметакрилата и полистирола.

Таблица 107

Сопротивление разрыву (в *кГ/см²*) швов между форильными смолами и другими материалами [550]

Смола	Сталь	Медь	Латунь	Дюралюминий	Стекло
Форил 1	105	91	87,5	70	45,5
Форил 2	108,5	112	77	66,5	105
Форил 3	28	52,5	17,5	49	—
Форил 23	—	—	—	—	108,5
Форил 70	119	133	126	129,5	98
Форил 80	182	136,5	224	15,4	168

Таблица 108

Стойкость форильных смол 1 и 2 к некоторым химическим реагентам* [550]

Реагенты, не вызывающие побеления поверхности образцов за 2 года	Реагенты, вызывающие быстрое (менее месяца) изменение образцов	Реагенты, не вызывающие побеления поверхности образцов за 2 года	Реагенты вызывающие быстрое (менее месяца) изменение образцов
H_2O	H_2SO_4 (97%)	CH_3COOH (10%)	$NaOH$ (35%)
H_2SO_4 (10—50%)	HNO_3 (70%)	$HCOOH$ (10%)	HF (50%)
HCl (3—32%)	CH_3COOH (98%)	$NaCl$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ (насыщенные растворы)	$ClCH_2COOH$ (10%) хлорная вода; вода, насыщенная SO_2; гипохлорит натрия
HNO_3 (10%)	$HCOOH$ (98%)		

* Паропроницаемость форильных смол при 25° и 75%-ной относительной влажности 2,2—2,3 *г/м²* в сутки (у поливинилхлорида—5,5).

Форил 3 образует с некоторыми растворителями тиксотропные гели, содержащие 60—65% смолы.

$\operatorname{tg}\delta$ для форила 1 и форила 2 при частотах 1 *мггц* аналогичен величинам у силиконов на стекле, у талька и эбонита.

Очень интересными, но пока мало изученными, аналогами форильных смол являются полиэфиры, боковые цепи которых связаны непосредственно с фосфором. Звено цепи таких полиэфиров

$$-\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}}}-OAr-O-,$$ где R — алкил или арил.

Интерес к этим соединениям и их перспективность объясняются тем, что боковые цепочки в них соединены с макромолекулярными цепями прочнее, чем в смолах форил, так как связь С—Р прочнее, нежели С—О—Р. Такие полиэфиры могут быть синтезированы так же, как форильные смолы, но на основе дигалоидангидридов алкил- и арилфосфиновых кислот [302, 555—559], а также некоторыми другими способами, перечисленными выше [568, 570].

Фосфорсодержащие полиэфиры, обладающие рядом ценных свойств (негорючесть, адгезия к стеклу, металлам и т. д.), имеют и существенные отрицательные стороны: сравнительно низкие температуры размягчения в большинстве случаев (до 120°) и неспособность к отверждению; лишь в одном патенте имеется неясное указание, что фосфорсодержащие полиэфиры можно вулканизовать, обрабатывая их параформом [553]. Недавно был предложен метод, позволяющий в значительной степени преодолевать эти недостатки. Сущность этого метода заключается в приготовлении полиэфиров, содержащих в боковых цепях галоидалкильные группы, из которых затем отщепляются элементы галоидводорода. Образовавшиеся непредельные боковые цепочки при действии температуры и инициаторов полимеризации «сшивают» линейные цепи полиэфиров, отверждая их [576]:

$$n\,ClCH_2CH_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{P}}Cl_2 + n\,HO-R-OH \rightarrow \left[-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}(CH_2CH_2Cl)-O-R-O-\right]_n \xrightarrow{-HCl}$$

$$\rightarrow \left[-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}(CH{=}CH_2)-O-R-O-\right]_n \rightarrow \left[\begin{array}{c}\text{трехмерный}\\ \text{фосфорсодержащий}\\ \text{полиэфир}\end{array}\right]$$

Своеобразные фосфорные полиэфиры были получены при нагревании смесей хлорированных трикрезилфосфатов, содержащих подвижные атомы хлора в боковых цепях, с ароматическими углеводородами или

триарилфосфатами, имеющими подвижные атомы водорода, в присутствии хлорида железа [577]. Протекающие при этом реакции можно схематически представить следующим образом:

$$nClCH_2-C_6H_4-O-\underset{OAr}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-O-C_6H_4-CH_2Cl+$$

$$+\,nH-Ar'-H\xrightarrow[FeCl_3]{150-200^\circ}$$

$$\rightarrow\left[-CH_2-C_6H_4-O-\underset{OAr}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-O-C_6H_4-CH_2-Ar'-\right]_n+2nHCl,$$

где Ar′ — арилены. В получающихся продуктах звено P—O—C не возникает в результате поликонденсации, как во всех ранее описанных случаях, а присутствует в одном (или в обоих) из исходных веществ.

Известны фосфорсодержащие полиэфиры другого типа, являющиеся в сущности обычными полиэфирами, но содержащими фосфор в главной цепи. Такие вещества были получены взаимодействием окисей третичных фосфинов, содержащих в молекуле не меньше двух сложноэфирных групп, с гликолями [578] в присутствии бората цинка—одного и в смеси с пентаэритритом [579]— или гидроокиси лития [367]. В основе синтеза таких полиэфиров лежит реакция полипереэтерификации:

$$nRPO\left(-C_6H_4-COOCH_3\right)_2+nHO-R'-OH\rightarrow$$

$$\rightarrow\left[-OOC-C_6H_4-\underset{R}{\overset{O}{\overset{\|}{\underset{|}{P}}}}-C_6H_4-COOR'-\right]_n+2nCH_3OH.$$

Другой вариант получения аналогичных карбоновых полиэфиров был осуществлен взаимодействием бис-оксиметилфосфиновой кислоты с дикарбоновыми кислотами или их ангидридами [580].

Кроме полиэфиров, синтезированных указанными путями, описано получение фосфорсодержащей смолы полимеризацией *n*-анизилтионфосфинсульфида. По мнению авторов этого сообщения, такая смола может иметь полиэфирное строение (один из двух возможных вариантов) [581]. Видимо, подобным строением макромолекулы обладают также продукты поликонденсации альдегидов с кислыми эфирами фосфорной кислоты [582].

Свойства фосфорсодержащих полиэфиров приведены в табл. 109—115.

Таблица 109

Полиэфиры, полученные взаимодействием хлорокиси фосфора или тиотреххлористого фосфора с двухатомными спиртами или фенолами

Компоненты	Условия реакции	Характер полимера	Литература
$POCl_3$ + полигликоль (мол. в. 700) 18% 82%	Смесь кипятили в бензоле в течение 80 мин. с последующей обработкой водой и удалением растворителя	Воскообразный продукт	[561]
25,5% 74,5%	Катализатор PCl_3 (0,2%). Смесь кипятили в бензоле и этерифицировали спиртами со средним мол. в. 186, затем обрабатывали водой	Опалесцирующая пенящаяся жидкость	[561]
$POCl_3$ + полигликоль (мол. в. 300) + + ксиленол 26% 52% 22%	Смесь кипятили в трихлорэтилене с дальнейшей обработкой паром	Воскообразный продукт	[561]
$POCl_3$ + гидрохинон	Смесь нагревали в атмосфере инертного газа. Продукт экстрагировали кипящим хлорбензолом и испаряли растворитель	Эластичный полиэфир, растворимый в органических растворителях	[562]
$POCl_3$ + 4,4′-диоксидифенилпропан-2,2	Кипятили смесь в ксилоле	То же	[561]
$POCl_3$ + 4,4′-диоксидифенилпропан-2,2 + фенол	Смесь кипятили в ксилоле в течение 18,5 час. Растворитель и непрореагировавший фенол удаляли паром, продукт сушили в вакууме	Светлая смола, напоминающая бальзам, растворима в сложных эфирах	[560]
$POCl_3$ + 4,4′-диоксидифенилпропан-2,2 31% 69%	Аналогично	Светло-коричневая, довольно хрупкая смола	[560]
$POCl_3$ + 1,5-диоксинафталин	Смесь нагревали в атмосфере инертного газа. Продукт экстрагировали кипящим хлорбензолом и испаряли растворитель	Эластичный полиэфир, растворимый в органических растворителях	[562]
$POCl_3$ + 4,4′-диоксидинафтил	То же	То же	[562]
$PSCl_3$ + 4,4′-диоксидифенилпропан-2,2 32% 68%	Катализатор PCl_3. Смесь кипятили в ксилоле $2^1/_4$ часа. Растворитель удаляли паром, продукт сушили в вакууме	Светло-коричневая, довольно хрупкая смола	[560]

Таблица 110

Полиэфиры, полученные взаимодействием дихлорангидридов арилфосфорных кислот с двухатомными фенолами

Полиэфиры, полученные взаимодействием смесей дихлорангидридов фосфиновых и фосфорных кислот с двухатомными фенолами, помещены в табл. 114

Компоненты (эквимолекулярные соотношения)	Условия реакции	Характер полиэфира	Литература
$C_6H_5OPOCl_2$ + резорцин	290°	Коричневая смола, вероятно, линейного строения	[553]
$C_6H_5OPOCl_2$ + гидрохинон	Азот, 140°—4 часа, 170°—7 час., 180°—1 час, 190°—1 час, 200°—3 часа, катализатор олово добавляли при 170°	Каучукоподобный, $t \approx 50°$	[302]
$C_6H_5OPOCl_2$ + гидрохинон	120—215°, 20—26 час.	То же, $t=60°$ (по методу кольца и шара)	[554]
$C_6H_5OPOCl_2$ + гидрохинон	Азот, 120—215°, 20—26 час.	Очень твердый, прочный, самопогашающийся, $t=80°$ (по методу кольца и шара)	[554]
$C_6H_5OPOCl_2$ + гидрохинон	168—197° — 14 час., затем вакуумирование системы	Коричневая смола, вероятно, линейного строения	[553]
$C_6H_5OPOCl_2$ + гидрохинон	Полиэфир, полученный в предыдущем опыте, нагревается до 300°	Смола делается резиноподобной	[553]
$C_6H_5OPOCl_2$ + 4,4′-диоксидифенил	165—245°	Смола, $t=300°$	[553]
$C_6H_5OPOCl_2$ + 4,4′-диоксидифенил	Азот, 170—220°, 20—26 час.	Коричневый, прозрачный, твердый, $t=110°$ (по методу кольца и шара)	[554]
$C_6H_5OPOCl_2$ + 4,4′-диоксидифенил	Азот, катализатор BF_3—диацетат, 170—220°, 20—26 час.	Коричневый, прозрачный, твердый, $t \approx 125°$	[554]
4-$ClC_6H_4OPOCl_2$ + резорцин	165—195°, 20 час.	Прозрачный, светлый, резиноподобный, $t=55°$ (по методу кольца и шара)	[554]
2,4-$Cl_2C_6H_3OPOCl_2$ + гидрохинон	Азот, 130—220°, 20—26 час.	Очень твердый, прочный, негорючий, $t=105°$ (по методу кольца и шара)	[554]
2,4-$Cl_2C_6H_3OPOCl_2$ + 4,4′-диоксидифенил	Катализатор олово, 130—160°—6 час., 180—195°—8 час., 170—180° (1 *мм*)	Твердый, прочный, $t=160°$	[554]
2,4,6-$Cl_3C_6H_2OPOCl_2$ + гидрохинон	160—200°, 20—26 час.	Твердый, прочный, негорючий, $t \approx 115°$	[554]
2,4-$Br_2C_6H_3POCl_2$ + гидрохинон	Азот, 95—200°, 13 час.	Светлый, прозрачный, резиноподобный, $t=105°$ (по методу кольца и шара)	[554]
4-$CH_3OC_6H_4OPOCl_2$ + гидрохинон	Азот, катализатор олово, 140—200°, 16 час.	Хрупкий, прозрачный, $t \approx 35—38°$	[302]
4-$NO_2C_6H_4OPOCl_2$ + гидрохинон	То же	Хрупкий, светло-коричневый, $t \approx 36—38°$	[302]

Таблица 110 (окончание)

Компоненты (эквимолекулярные соотношения)	Условия реакции	Характер полиэфира	Литература
2-$CH_3C_6H_4OPOCl_2$ + гидрохинон	Азот, 120—215°, 20—26 час.	Хрупкий, светло-коричневый, $t \approx 75°$	[554]
2-$C_6H_5C_6H_4OPOCl_2$ + гидрохинон	150° — 3 часа, добавляли 0,1% олова и нагревали при 190° в течение 27 час.	Беловатый, твердый, $t=110°$ (по методу кольца и шара)	[552]
4-$C_6H_5C_6H_4OPOCl_2$ + гидрохинон	150°—7 час., 180—185°—25 час.	Светлоокрашенный, прозрачный, твердый, $t=115°$	[552]
4-$C_6H_5C_6H_4OPOCl_2$ + 4,4'-диоксидифениловый эфир	180°—4 часа, добавляли 0,1% олова и нагревали при 180—210° 16 час. и при 210° (25 *мм*) — 2 часа	Прозрачный, бесцветный, твердый, $t \approx 190°$	[552]

Примечание. t — температура размягчения.

Таблица 111

Полиэфиры, полученные взаимодействием дихлорангидридов амидофосфорных кислот с двухатомными фенолами* [563]

Полиэфиры, полученные взаимодействием смесей дихлорангидридов фосфиновых и амидофосфорных кислот с двухатомными фенолами, помещены в табл. 114

Компоненты (эквимолекулярные соотношения)	Условия реакции	Характер полиэфира
$(CH_3)_2NPOCl_2$ + гидрохинон	Азот, катализатор $MgCl_2$, 205° — 4 часа, 230° (5 *мм*) — 2 часа	Светло-желтый, прочный, резиноподобный, огнестойкий. Растворим в диметилформамиде; т. размягчения 100—130°
$(C_2H_5)_2NPOCl_2$ + гидрохинон + 4,4'-диоксидифенилсульфон	Аналогичные	Аналогичный
(*цикло*-$C_6H_{11})_2NPOCl_2$ + резорцин	»	»
$(C_6H_5)_2NPOCl_2$ + гидрохинон	»	»

Таблица 112

Полиэфиры, полученные полимеризацией циклических эфиров фосфиновых кислот или термической поликонденсацией ди-β, β′-хлорэтиловых эфиров фосфиновых кислот

Компоненты	Условия реакции	Характер полиэфира	Выход полимера, %	Литература
$CH_3P(=O)\langle O{-}(CH_2)_2{-}O\rangle$ (цикл)	Комнатная температура, 16 мес. Полиэфир промывали бензолом и сушили до постоянного веса	Густая жидкость, $\eta=0{,}10$	99,1	[401]
$CH_3P(=O)\langle O{-}(CH_2)_2{-}O\rangle$ (цикл)	Катализатор вода (0,5%), 110°—5 час., 130°—6 час. Обработка полиэфира прежняя	То же	88	[401]
$CH_3P(=O)\langle O{-}(CH_2)_2{-}O\rangle$ (цикл)	Азот, катализатор Na (3 %), 140°, 10 час. Обработка полиэфира прежняя	Густая жидкость, $\eta=0{,}08$ (молекулярный вес соответствует тетрамеру)	96,4	[401]
$CH_3P(=O)\langle O(CH_2)_2{-}O{-}(CH_2)_2O\rangle$ (цикл)	То же	Густая жидкость, $\eta=0{,}157$	59,7	[401]
$CH_3P(=O)\langle O{-}(CH_2)_3{-}O\rangle$ (цикл)	То же, 20 час.	То же, $\eta=0{,}06$ (молекулярный вес соответствует тетрамеру)	52,7	[401]

Таблица 112 (окончание)

Компоненты	Условия реакции	Характер полиэфира	Выход полимера, %	Литература
$CH_3P(=O)\langle(O-)(O-)\rangle(CH_2)_4$ (цикл)	Азот, катализатор Na (3 %), 140°, 10 час. Обработка полиэфира прежняя	Густая жидкость, η=0,11	56	[401]
$CH_3P(=O)\langle(O-)(O-)\rangle(CH_2)_5$ (цикл)	То же	То же, η=0,12	65	[401]
$ClCH_2P(=O)\langle(O-)(O-)\rangle(CH_2)_4$ (цикл)	То же (5% Na)	То же, η=0,07	62,8	[401]
$C_6H_5P(=O)\langle(O-)(O-)\rangle(CH_2)_2$ (цикл)	То же	То же, η=0,34	92,1	[401]
$CH_3PO(OCH_2CH_2Cl)_2$	230°, 10 час. Полимер отмывали бензолом от примесей	То же, η=0,08	50—55	[571]
$ClCH_2PO(OCH_2CH_2Cl)_2$	То же	То же, η=0,09	52,8	[571]
$C_6H_5PO(OCH_2CH_2Cl)_2$	250°, 10 час. Обработка та же	То же, η=0,08 (мол. в. 5000)	62,4	[571]

Примечание. [η] — удельная вязкость 1,5%-ного раствора в трикрезоле.

Таблица 113

Полиэфиры, полученные взаимодействием диэфиров или дихлорангидридов фосфинистых, фосфиновых или тиофосфиновых кислот с двухатомными фенолами

Компоненты (эквимолекулярные соотношения)	Условия реакции	Характер полиэфира	Литература
$C_6H_5PCl_2$ + гидрохинон	Углекислый газ, 100—280°—4 часа, 260° (6—7 *мм*)—40 час.	Светло-желтый, неплавкий, пахнет фосфинами	[555]
CH_3POCl_2 + гидрохинон	Азот, катализатор олово, 140—200°, 16 час.	Хрупкий, прозрачный; т. размягчения 63—65°	[302]
$ClCH_2PO(OC_6H_5)_2$ + гидрохинон	Катализатор $MgCl_2$, 200°—1—2 часа, 250° (1—2 *мм*)—4—5 час.	Твердый, прочный, негорючий; т. размягчения около 110°	[568]
$ClCH_2POCl_2$ + гидрохинон	Азот, катализатор $MgCl_2$, 90°—1 час, 90°—150° (1—2 *мм*)—2,5 часа, 150—250°—3 часа	То же; растворим в диметилформамиде, дихлорэтане	[583]
$ClCH_2POCl_2$ + гидрохинон	То же, но хлорангидрид добавили двумя равными порциями (вторую—при 120°), а не весь сразу	То же	[583]
цикло-$C_6H_{11}POCl_2$ + гидрохинон	145°—11 час., добавили 1% олова и нагревали, 150—160°—3 часа, 180—200°—8 час., 200—220°—15 час.	Слегка окрашенный, прочный; т. размягчения (по методу кольца и шара) 135°; растворяется в ряде галоидсодержащих растворителей и в их смесях с ароматическими углеводородами	[557]
цикло-$C_6H_{11}POCl_2$ + 4,4'-диоксидифенил	190°—10 час., дальше—аналогично (до 280°) предыдущему примеру	То же; т. размягчения ≈200°	[557]
$C_6H_5PO(OC_6H_5)_2$ + резорцин	Катализатор $MgCl_2$, 150°—1 час, 150—250°—2—3 часа, 250° (1—2 *мм*)—3 часа	Твердый, прочный, негорючий; т. размягчения 120° (по методу кольца и шара)	[568]
$C_6H_5POCl_2$ + резорцин (избыток)	70—120° (1—2 *мм*)—21 час, 100—125°—67 час., 125—360°	Твердый, хрупкий; т. пл. 85—90°	[555]
$C_6H_5POCl_2$ + гидрохинон	Углекислый газ, 125—220°—20,5 часа, 135——300° (1—4 *мм*)—115 час.	Твердый, прочный, рогообразный; т. размягчения 130°	[555]
$C_6H_5POCl_2$ + гидрохинон	70—80° (13 *мм*)—несколько часов, 110—115°—40 час., 115—300° (1—2 *мм*)	Красноватый, твердый, хрупкий, стеклоподобный; т. размягчения 95°, т. пл. 105°	[555]
$C_6H_5POCl_2$ + гидрохинон	Азот, катализатор олово, 140—200°, 16 час.	Хрупкий, прозрачный; т. размягчения 83—85°	[302]

Таблица 113 (окончание)

Компоненты (эквимолекулярные соотношения)	Условия реакции	Характер полиэфира	Литература
$C_6H_5POCl_2$ (0,33 *M*) + гидрохинон (0,15 *M*) + тетрахлоргидрохинон (0,15 *M*)	Углекислый газ, 170—220° — около 100 час., 190—270° (1—2 *мм*) — около 70 час.	Твердый, блестящий, черный; т. пл. 190—210°	[556]
$C_6H_5POCl_2$ + дихлоргидрохинон	Аналогичные	Твердый, прочный, резиноподобный; т. пл. 180—186°	[556]
$C_6H_5POCl_2$ (0,21 *M*) + дихлоргидрохинон (0,1 *M*) + тетрахлоргидрохинон (0,1 *M*)	»	Твердый; т. размягчения 195°, т. пл. 197—210°	[556]
$C_6H_5POCl_2$ + тетрахлоргидрохинон	»	Черный, твердый, хрупкий; т. пл. 241°	[556]
$C_6H_5POCl_2$ + 1,5-диоксинафталин	Углекислый газ, 80—140°, 230° — 2,5 часа, 210—230° (4 *мм*) — 17 час., 250° (4 *мм*) — 2 часа	Черный, хрупкий, т. пл. 196—198°	[555]
$C_6H_5PSCl_2$ + гидрохинон (5% избытка)	Катализатор $C_6H_5PCl_2$, 180—205° — 6 час., 150—245° (5 *мм*) — 102 часа	Темное прозрачное стекло; т. пл. 165—172°; растворяется в хлорированных углеводородах и бензоле	[555]
То же в трихлорбензоле	Кипячение (220°) — 47 час., растворитель удаляли и остаток нагревали при 230—280° (2 *мм*) в течение 40 час.	Черный, твердый, прочный; т. размягчения 125°, т. пл. 250°; растворяется в хлорированных углеводородах	[555]

Таблица 114

Полиэфиры, полученные взаимодействием смесей ди- (или три-)хлорангидридов кислот фосфора (фосфиновых, тиофосфиновых, фосфорных, амидофосфорных) с двухатомными фенолами

Перечисление идет согласно увеличению радикала в дихлорангидриде фосфиновой (или тиофосфиновой) кислоты

Компоненты (соотношения в молях)	Условия реакции	Характер полиэфира	Литература
$CH_3POCl_2 + C_6H_5OPOCl_2 +$ гидрохинон			
0,75 0,25 1	Азот, катализатор олово, 140—200°, 16 час.	Т. размягчения 50—52°	[302]
0,5 0,5 1	То же	» » 41—43°	[302]
0,25 0,75 1	» »	» » 32—34°	[302]
0,2 0,8 1	» »	» » 29—30°	[302]
0,15 0,85 1	» »	» » 26—27°	[302]
$ClCH_2POCl_2 + C_7H_{15}POCl_2 +$ гидрохинон 0,076 0,05 0,1	Азот, катализатор $MgCl_2$, 90° — 1 час, 150° (1—2 *мм*) — 2,5 часа, 150—250°—3 часа [Сначала взаимодействовала смесь хлорангидридов (0,025 и 0,025 моля) со всем гидрохиноном, а при 120° добавляли остаток $ClCH_2POCl_2$]	Очень твердый, прочный, огнестойкий	[583]
$ClCH_2POCl_2 + C_6H_5OPOCl_2 +$ гидрохинон 0,102 0,5 0,1	Аналогичные. Сначала взаимодействовал $ClCH_2POCl_2$ (0,055 моля) с гидрохиноном, а при 120° добавляли $C_6H_5OPOCl_2$ и остаток $ClCH_2POCl_2$	То же	[564]
$C_7H_{15}POCl_2 + POCl_3 +$ резорцин 0,5 0,0025 0,5	Аналогичные. Взаимодействует смесь всех компонентов	» »	[564]
$C_7H_{15}POCl_2 + C_6H_5POCl_2 +$4,4′-диоксидифенил 0,05 0,05 0,1	Аналогичные	То же, т. размягчения 105°	[568]
$C_6H_5POCl_2 + C_6H_5OPOCl_2 +$ гидрохинон			
0,1 0,9 1,0	Азот, катализатор олово, 140—200°, 16 час.	Т. размягчения 28—30°	[302]
0,2 0,8 1	То же	» » 36—39°	[302]

Таблица 114 (окончание)

Компоненты (соотношения в молях)	Условия реакции	Характер полиэфира	Литература
$C_6H_5POCl_2$+$C_6H_5OPOCl_2$+гидрохинон			
0,25 0,75 1	Азот, катализатор олово, 140—200°, 16 час.	Т. размягчения 36—38°	[302]
0,3 0,7 1	То же	» » 40—43°	
0,4 0,6 1	» »	» » 46—49°	
0,5 0,5 1	» »	» » 50—55°	
0,6 0,4 1	» »	» » 58—60°	
0,7 0,3 1	» »	» » 63—65°	
0,75 0,25 1	» »	» » 65—70°	
0,8 0,2 1	» »	» » 69—72°	
0,9 0,1 1	» »	» » 76—77°	
0,95 0,05 1	Азот, катализатор $MgCl_2$, 90—250°, 6,5 часа	Очень твердый, прочный, огнестойкий; т. размягчения 105°	[564]
$C_6H_5POCl_2$+4-$CH_3OC_6H_4OPOCl_2$+гидрохинон 0,5 0,5 1	Азот, катализатор олово, 140—200°, 16 час.	Т. размягчения 63—65°	[302]
$C_6H_5POCl_2$+4-$NO_2C_6H_4OPOCl_2$+гидрохинон 0,5 0,5 1	То же	Т. размягчения 67—69°	[302]
$C_6H_5POCl_2$+$C_6H_5PSCl_2$+гидрохинон	Углекислый газ, 125—220° — 20 час., 135—300° (1—4 *мм*) — 135 час.	Темный, твердый, прочный	[555]
$C_6H_5POCl_2$ + $(CH_3)_2NPOCl_2$ + гидрохинон 0,05 0,06 0,1	Смесь дихлорангидридов (по 0,025 моля) и весь гидрохинон нагревали при 90° 1 час. Затем добавляли остатки дихлорангидридов и нагревали до 250° (1—2 *мм*, в азоте) 5—8 час.	Светло-желтый, прочный, резиноподобный, огнестойкий; т. размягчения 100—130°	[563]
$C_6H_5POCl_2$+ $(CH_3)(C_2H_5)NPOCl_2$+4,4'-диоксидифенил 0,26 0,25 0,5	225° — 3 часа, 225—240° (5 *мм*)	То же	[563]

Таблица 115

Полиэфиры, полученные взаимодействием окисей третичных фосфинов, содержащих сложноэфирные группировки, с гликолями

Компоненты (соотношения в молях)	Условия реакции	Характер полиэфира	Литература
$CH_3PO(-C_6H_4-COOCH_3)_2$ + этиленгликоль (I) 0,03 0,18	Катализатор борат цинка, 197°—15—20 час.; 259°—1—8 час. } получение гликолевого производного; 259° (0,2—0,5 *мм*), 7—25 час., поликонденсация	Твердый, прочный, не поддерживает горения, [η] = 0,46	[579]
0,07 0,7	Катализатор борат цинка и пентаэритрит, 259° (0,2—0,5 *мм*), 7—25 час.	То же, η = 0,40	[579]
I + диэтиленгликоль 0,07 1,0	Аналогичные	То же, η = 0,35	[579]
I + диметилтерефталат + этиленгликоль 0,63 1,1 9,0	Катализатор — борат цинка, 259° (0,2—0,5 *мм*), 7—25 час.	То же, η = 0,48	[579]
$C_2H_5PO(-C_6H_4-COOCH_3)_2$ + этиленгликоль 0,35 9,0	Аналогичные	То же, η = 0,38	[579]
$C_2H_5PO(-C_6H_4-COOCH_3)_2$ + диметилтерефталат + этиленгликоль 0,147 0,26 2,63	»	То же, η = 0,62	[579]
0,65 1,16 4,26	»	То же, η = 0,60	[579]
$C_6H_5PO(-C_6H_4-COOCH_3)_2$ + этиленгликоль (I)	Азот, катализатор LiOH, 150—230° — 6 час., 200—250° (1 *мм*) — 6 час.	Твердый, горит, но гаснет при удалении пламени, η = 0,0725, т. пл. 137°	[367]
I + 1,4-бутандиол	То же	То же, η = 0,091, т. пл. 124°	[367]
I + 1,5-пентандиол	» »	То же, η = 0,102, т. пл. 125°	[367]
I + 1,6-гександиол	» »	То же, η = 0,16, т. пл. 100°	[367]
I + *п*-ди-(β-оксиэтил)бензол	» »	Нерастворимый и неплавкий	[367]
I + диметилтерефталат + этиленгликоль 0,14 0,24 3,58	Катализатор борат цинка, 197°—18 час., 259° — 4 часа, 259° (0,3 *мм*) — 21 час	Прочный, светлый, не поддерживает горения, η = 0,35	[579]

Примечание. [η] — приведенная вязкость в *м*-крезоле.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ В ГЛАВНОЙ ЦЕПИ ФОСФОР, АЗОТ И ДРУГИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Полиамиды и полиуретаны, содержащие фосфор

Гетероцепные высокомолекулярные соединения, в главной цепи которых чередуются атомы фосфора и азота, а иногда, кроме того, атомы углерода и кислорода, исследованы пока очень мало, за исключением полифосфонитрилхлорида.

Для синтеза веществ такого рода известны следующие пути:

1) Термическая поликонденсация диамидов или замещенных диамидов фосфиновых кислот [57].

Реакцию обычно проводят в атмосфере инертного газа при 200—300°, иногда в вакууме. При этом выделяется аммиак или соответствующий амин и образуются твердые высокомолекулярные соединения, в цепях которых имеются атомы только фосфора и азота:

$$n\,R'PO(NHR)_2 \xrightarrow{200-300^\circ} \left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle R'}{|}}{P}} - \overset{\overset{\displaystyle R}{|}}{N} - \right]_n + n\,RNH_2,$$

где R — водород или алкил, а R′ — алкил или арил.

2) Взаимодействие диамидов фосфиновых кислот с мочевиной, тиомочевиной или их производными [56].

Эта реакция проводится в таких же приблизительно условиях, что и предыдущая, причем употребляются либо эквимолекулярные количества компонентов, либо избыток диамида фосфиновой кислоты (но не мочевины). В ходе поликонденсации, очевидно, могут протекать две реакции: взаимодействие диамида фосфиновой кислоты с производным мочевины —

$$n\,RPO(NH_2)_2 + n\,CO(NH_2)_2 \xrightarrow{200-300^\circ} \left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{P}} - NHCONH - \right]_n + n\,NH_3,$$

преобладающая при реагировании эквимолекулярных количеств компонентов, и гомополиконденсация диамида фосфиновой кислоты (описанная выше), проявляющаяся в случае применения избытка диамида.

Элементарные звенья цепи высокомолекулярного продукта реакции состоят в этом случае из участков

$$\left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{P}} - \overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{N} - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{P}} - \overset{\overset{\displaystyle R'}{|}}{N} - \right] \quad \text{и} \quad \left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{P}} - NHCONH - \right]$$

3) Взаимодействие дихлорангидридов фосфиновых кислот с мочевиной [584]:

$$n\,RPOCl_2 + n\,CO(NH_2)_2 \rightarrow Cl\left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle R}{|}}{P}} - NHCONH - \right]_n H + n\,HCl.$$

Эта реакция, протекающая с обильным выделением хлористого водорода, в основном проходит при 100—160°, а для ее завершения реакционную смесь нагревают в вакууме до 250—300°. Для полного проведения процесса рекомендуется применять эквимолекулярные соотношения компонентов или брать небольшой избыток мочевины. Избыток же дихлорангидрида фосфиновой кислоты вреден, ибо в этом случае полимер содержит легко гидролизуемый хлор.

4) Взаимодействие дикарбоновых кислот, содержащих фосфиноксидную группу, с диаминами [367, 578, 579, 585].

Сначала получают соль соответствующей кислоты и диамина, взятых в эквимолекулярных соотношениях, затем соль нагревают до 200—250°, иногда в вакууме. При этом происходит поликонденсация, с выделением воды и образованием полиамида:

$$RPO\left(-C_6H_4-COOH\right)_2 + NH_2-R'-NH_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow RPO\left(-C_6H_4-COOH\right)_2 \cdot NH_2-R'-NH_2 \xrightarrow{\text{т-ра}}$$

$$\rightarrow \left[-\underset{\substack{\|\\ O}}{C}-C_6H_4-\overset{\substack{O\\ \|}}{\underset{\substack{|\\ R}}{P}}-C_6H_4-CONHR'NH-\right]_n$$

5) Взаимодействие диизоцианатов фосфиновых кислот с двухатомными спиртами и фенолами [372].

Эта реакция протекает обычно очень легко уже при комнатной температуре с выделением значительного количества тепла. Для полного завершения процесса полученную реакционную смесь нагревают до 100—250°. Таким путем получают полиуретаны, содержащие фосфор в главной цепи·

$$n\,RPO(NCO)_2 + n\,HOR'OH \rightarrow \left[-OOC-NH-\overset{\substack{O\\ \|}}{\underset{\substack{|\\ R}}{P}}-NHCOOR'-\right]_n$$

Все рассмотренные высокомолекулярные соединения бесспорно обладают линейным строением. Это видно из того, что они растворяются в различных растворителях, плавятся и могут формоваться.

Размягчаются эти вещества обычно при довольно высоких температурах, в большинстве случаев в интервале 175—300°. Такие полимеры довольно стойки к воде, слабым кислотам и щелочам при невысоких температурах; в более жестких условиях они гидролизуются.

Указана возможность приготовления пространственных полимеров. Если, например, нагревать выше температуры плавления высокомолекулярные соединения, полученные гомополиконденсацией диамидов фосфиновых кислот, имеющих при фосфоре непредельные радикалы, то такие эластомеры постепенно делаются резиноподобными веществами [57]. Очевидно в какой-то степени происходит сшивание линейных цепей за счет двойной связи непредельного радикала. Все описанные соединения не горят или гаснут при удалении их из пламени. Свойства фосфорсодержащих полиамидов и полиуретанов приведены в табл. 116.

Таблица 116

Фосфорсодержащие полиамиды и полиуретаны

Компоненты (соотношения в молях)	Условия реакции	Характер продукта	Литература
$CH_3PO(NH_2)_2 + C_2H_5PO(NH_2)_2$	Азот, около 250°, несколько часов	Твердый, прозрачный, $t \approx 220°$, растворим в ацетоне	[57]
$C_2H_5PO(NH_2)_2$	То же	То же, $t \approx 200°$, растворим в ацетонитриле	[57]
$C_2H_5PO(NHCH_3)_2$	» »	То же, $t \approx 150°$, растворим в ацетоне и ацетонитриле	[57]
$C_4H_9PO(NH_2)_2$	» »	То же, $t \approx 200°$, растворим в диметилацетамиде	[57]
$C_6H_5PO(NH_2)_2$	То же, затем нагревали выше 250° в вакууме	То же, $t \approx 225°$, растворим в этиловом спирте	[57]
$C_6H_5PO(NHCH_3)_2$	То же, обогрев без вакума	То же, $t \approx 175°$, растворим в ацетоне и диметилформамиде	[57]
$CH_2{=}C(CH_3)PO(NH_2)_2$	То же, обогрев в вакууме (2 *мм*)	То же, $t \approx 200°$, растворим в диметилацетамиде	[57]
$CH_2{=}C(CH_3)PO(NHCH_3)_2$	То же, обогрев без вакуума	То же, $t \approx 150°$, растворим в ацетоне	[57]
$CH_3CH{=}C(C_2H_5)PO(NH_2)_2$	То же	Резиноподобный	[57]
$CH_3CH{=}C(C_2H_5)PO(NHCH_3)_2$	» »	»	[57]
$C_2H_5CH{=}C(C_3H_7)PO(NH_2)_2$	» »	»	[57]
$C_2H_5CH{=}C(C_3H_7)PO(NHCH_3)_2$	» »	»	[57]
$CH_3PO(NH_2)_2$ + $C_6H_5PO(NH_2)_2$ + тиомочевина 0,021 0,032 0,026	210°—2 часа, 250° — 4 часа	Твердый, прозрачный, $t \approx 200°$, не поддерживает горения, растворим в диметилацетамиде	[56]
$C_4H_9PO(NH_2)_2$ + N, N′-диметилмочевина 0,1 0,011	250°—10 час.	То же, растворим в ацетоне	[56]
$C_6H_5PO(NH_2)_2$ + мочевина 0,1 0,1	250°—5 час.	То же, растворим в диметилформамиде	[56]
$C_6H_5PO(NHCH_3)_2$ + мочевина 0,05 0,017	250°—2 часа, 300° — 3 часа	То же, $t \approx 150°$, растворим в ацетонитриле	[56]
$ClCH_2POCl_2$ + мочевина 0,12 0,12	100—120°, 300° (40 *мм*) — 0,5 часа	Белый порошок, $t \approx 300°$, растворим в воде, этиловом спирте, нерастворим в кипящем диметилформамиде	[584]
$CHCl_2POCl_2$ + мочевина 0,12 0,12	100—120°, 300° (40 *мм*) — 0,5 часа	То же, ограниченно растворим в воде, этиловом спирте, диметилформамиде	[584]

Таблица 116 (продолжение)

Компоненты (соотношения в молях)	Условия реакции	Характер продукта	Литература
CCl_3POCl_2 + мочевина 0,085 0,085	150—160°, 250—275°	То же, растворим в диметилформамиде, слабо растворим в воде и этиловом спирте	[584]
Соль $CH_3PO(-C_6H_4-COOH)_2$ и ди-γ-аминопропилового эфира	Азот, 245°—1 час, 259°—1 час, 259° (0,7 *мм*)—2 часа	Светло-желтый, η=0,72	[579]
Соль $C_6H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$ и тетраметилендиамина	Азот, от 170—200° до 250—260°	Слабоокрашенный, прозрачный, негорючий, растворим в крезоле, муравьиной и уксусной кислотах; t_1=180°, t_2=204, η=0,18	[585]
Соль $C_6H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$ и гексаметилендиамина	То же	То же, t_1 = 180°, t_2 = 190°, η = 0,42	[585]
Соль $C_6H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$ и декаметилендиамина	» »	То же, t_1 = 150°, t_2 = 179°, η = 0,38	[585]
$C_6H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$ + 1,2-фенилендиамин (молярные соотношения 1:1, 5%-ный избыток диамина)	» «	То же, t_1 = 168°, t_2 = 184°, η = 0,08	[585]
$C_6H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$ + 1,3-фенилендиамин (то же)	» »	То же, t_1 = 249°, t_2 = 340°, η = 0,20	[585]

Компоненты (соотношения в молях)	Условия реакции	Характер продукта	Литература
$C_6H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$ + 1,4-фенилендиамин (то же)	Азот, от 170—200° до 250—260°	Слабоокрашенный, прозрачный, негорючий, растворим в крезоле, муравьиной и уксусной кислотах; $t_1 = 260°$, $t_3 = 340°$, $\eta = 0,24$	[585]
$C_6H_5PO(-C_6H_4-COOH)_2$ + 2,4-толуилендиамин*	То же	То же, $t_1 = 239°$, $t_2 = 252°$, $\eta = 0,18$	[585]
$C_2H_5PO(NCO)_2$ + 1,6-гександиол *	Бурная реакция при комнатной температуре, затем смесь нагревали при 250° в течение 2 час.	Белый, липкий, частично растворим в кипящем этиловом спирте, нерастворим в воде	[372]
$C_2H_5PO(NCO)_2$ + резорцин *	В толуольный раствор резорцина добавляли по каплям диизоцианат, смесь кипятили 1 час, затем удаляли растворитель в вакууме	Т. пл. 75°, растворим в ацетоне, нерастворим в толуоле и хлороформе	[372]
$C_2H_5PO(NCO)_2$ + гидрохинон *	Бурная реакция при комнатной температуре, затем смесь нагревали при 225°	Хрупкий, стеклоподобный, т. пл. 200°, не горюч	[372]
$C_2H_5PO(NCO)_2$ + фенилендиамин *	То же, затем смесь нагревали при 90° в течение 1,5 часа	Крошащийся, т. пл. 300°, нерастворим в воде, этиловом спирте, пиридине, 6*N* соляной кислоте	[372]

Примечание. 1. t — температура размягчения; t_1 — температура начала размягчения; t_2 — температура текучести; t_3 — температура разложения. 2. $[\eta]$ — приведенная вязкость.

* Соотношения компонентов эквимолекулярные.

Полифосфонитрилгалогениды и их производные

Фосфонитрилхлорид был впервые выделен, наряду с другими веществами, Либихом и Вёлером [586] при действии аммиака на пятихлористый фосфор. Впоследствии методы синтеза фосфонитрилхлорида, а также строение и свойства этого соединения тщательно изучались многими исследователями [587—597], и было найдено, что вещества с эмпирической формулой $PNCl_2$ являются смесью низкомолекулярных полимеров $(PNCl_2)_n$, где n изменяется от 3 до 11. Эти вещества, а также соответствующие фториды и бромиды, о которых будет упомянуто ниже, имеют следующие свойства, приведенные в табл. 117 и 118.

Обычными исходными веществами для получения полифосфонитрилхлорида являются тример и тетрамер циклического строения. Мономер и димер $PNCl_2$ до сих пор не выделены, видимо, вследствие их неустойчивости.

```
        N                      Cl2
      /   \\                N = P — N
  Cl2P     PCl2             |       ||
   ||       |       и    Cl2P       PCl2
   N        N               ||       |
     \\    //               N — P = N
        P                      Cl2
       Cl2
```

Эти вещества получают в настоящее время взаимодействием пятихлористого фосфора и хлористого аммония:

$$PCl_5 + NH_4Cl \rightarrow (PNCl_2)_n + 4HCl.$$

Такой метод, описанный Стоксом [587], вначале был опасным и довольно дорогим, пока не были разработаны простые и удобные способы получения смеси три- и тетрамера фосфонитрилхлорида в присутствии растворителя (Шенк и Ремер [588]) или без него [Штейнман, Ширмер и Одри [602]).

Получение смеси тримера и тетрамера фосфонитрилхлорида [588]

Пятихлористый фосфор (400 *г*) растворяют в 1 *л* тетрахлорэтана, вводят 120—130 *г* NH_4Cl и нагревают при 135° в течение 20 час. в круглодонной колбе. Колба снабжена обратным холодильником, к которому присоединены трубка с хлористым кальцием и трубка с поглотителем выделяющегося в процессе реакции HCl. Колбу погружают в масляную баню таким образом, чтобы хлористый аммоний находился выше уровня жидкости. Реакция заканчивается через 7 час., но нагревание продолжают до тех пор, пока полностью не удалят HCl. Затем колбу охлаждают, отфильтровывают избыток хлористого аммония и отгоняют растворитель при пониженном давлении; в результате получают 100 *г* продукта, состоящего из 75% тримера и 25% тетрамера. Для очистки смеси тримера и тетрамера от более высокомолекулярных гомологов ее обрабатывают бензолом. Тример и тетрамер разделяют фракционной перегонкой. Тример летуч, и его можно перегнать с водяным паром, тогда как тетрамер в этих условиях гидролизуется.

Обзор химических свойств низкомолекулярных полифосфонитрилхлоридов (гидролиз, аммонолиз и т. д.) не входит в нашу задачу, тем более, что эти вопросы достаточно обстоятельно освещены в статьях Одри, Штейнмана и Тоя [599], Ремона [603] и Дишона [604]. Ниже будут вкратце изложены некоторые результаты исследований полимеризации фосфонитрилхлорида и свойства получающихся высокомолекулярных продуктов.

При нагревании три- и тетрамера фосфонитрилхлорида (или их смеси) до 250—350° происходит превращение этих низкомолекулярных соединений в каучукоподобные вещества, так называемый неорганический каучук, по своей эластичности приближающиеся к натуральному каучуку.

Таблица 117

Низкомолекулярные полифосфонитрилгалогениды

Формула	Т. кип., °С (*мм*)	Т. пл., °С	*d*	Литература
$(PNF_2)_3$	51,8			[598]
$(PNF_2)_3 \cdot 2HF \cdot 2H_2O$		32,5		[599]
$(PNF_2)_4$	89,7			[598]
$P_4N_4F_6Cl_2$	106	—12,4		[600]
$(PNFCl)_4$	130,5	—25		[599]
$(PNCl_2)_3$	256; 127 (13)	114	1,98	[587]
Смесь $(PNCl_2)_3$ и $(PNCl_2)_4$ (60—70 мол. % тримера)		88,5—89		[601]
$(PNCl_2)_4$	328,5; 188 (13)	123,5	2,18	[587]
$(PNCl_2)_5$	223—224 (13)	40,5—41		[587]
$(PNCl_2)_6$	261—263 (13) *	90—91		[587]
$(PNCl_2)_7$	289—294 (13) *	—18		[587]
$(PNCl_2)_{11}$	Масло			[587]
$(PNBr_2)_3$		190		[597]
$(PNR_2)_4$		202		[597]

* Осмоляется при попытке перегнать при атмосферном давлении.

Таблица 118

Растворимость $(PNCl_2)_n$ (где $n = 3$ и 4) в граммах на 100 г растворителя [601]

Растворитель	$n = 3$	$n = 4$
Эфир	46,37	12,4
Диоксан	29,55	8,23
Бензол	55,0	21,42
Толуол	47,3	17,8
Ксилол	38,85	13,85
Предельные нефтяные углеводороды	27,9	8,39
Четыреххлористый углерод	38,88	16,55
Сероуглерод	52,05	22,00
Хлорокись фосфора	Растворим	
Терпентин	»	
Сернистый газ (жидкий)	»	
Серная кислота (конц.)	»	

Рентгеноскопические исследования Мейера и сотрудников [605] показали, что эти полимеры имеют волокнистое строение и состоят из длинных цепей, содержащих не менее 200 элементарных звеньев $PNCl_2$, т. е. молекулярный вес такого продукта примерно равен 20—25 тыс. По расчетам Куна, макромолекулярная цепь полифосфонитрилхлорида содержит не менее 700 элементарных звеньев, что соответствует молекулярному весу около 80 тыс., а по мнению Патата, Колинского и Фремблинга—еще больше [606, 607]. При вытягивании происходит кристаллизация полимера.

Поскольку в молекулах фосфонитрилхлорида нет непредельных связей, а при получении высокомолекулярного вещества не выделяется никаких побочных продуктов, свидетельствующих о процессе поликонденсации, очевидно, происходит размыкание циклов три- и тетрамера фосфонитрилхлорида с образованием линейных цепей (по Патату и Дерсту [608] полифосфонитрилхлорид построен из связанных друг с другом колец разной величины):

$$\text{цикло-}(PNCl_2)_3 \quad \text{или} \quad \text{цикло-}(PNCl_2)_4 \xrightarrow{250-350^\circ}$$

$$\rightarrow \cdots -\overset{Cl}{\underset{Cl}{P}}{=}N-\overset{Cl}{\underset{Cl}{P}}{=}N-\overset{Cl}{\underset{Cl}{P}}{=}N- \cdots$$

По данным некоторых авторов, при температурах свыше 350° начинается деполимеризация полимера [590, 591, 594], т. е. существует некоторое равновесие между низко- и высокомолекулярным полифосфонитрилхлоридом в зависимости от температуры:

$$(PNCl_2)_n \underset{\text{выше } 350^\circ}{\overset{250-350^\circ}{\rightleftarrows}} (PNCl_2)_{n'},$$

где $n = 3$ и 4, а n' — несколько десятков и выше.

Если, однако, деполимеризацию вести не в вакууме, то происходят более глубокие изменения вещества. Патат и Колинский [606], нагревая полифосфонитрилхлорид до 600°, показали, что при этом сначала эластичный продукт делается хрупким и рогообразным. Обстоятельное исследование деполимеризации полифосфонитрилхлорида проведено Пататом и Дерстом [608].

Исследование полимеризации фосфонитрилхлорида в массе показало [606], что бо́льшая часть образующегося полимера не растворяется в органических растворителях и лишь набухает в некоторых из них. Растворимая часть полифосфонитрилхлорида была низкомолекулярной, имела степень полимеризации 3—7, и процент ее содержания (от общего количества полимера) падал с ростом температуры и степени полимеризации.

Попытки изучить полимеризацию в растворе в ряде органических веществ, содержащих водород (ароматические и алифатические углеводороды), были безуспешными, так как фосфонитрилхлорид реагировал с растворителями, образовывались смолистые вещества, и выделялся хлористый водород. Дальнейшие исследования проводились в жидкостях, не

имеющих водорода в молекуле: в галоидсодержащих углеводородах, треххлористом фосфоре, хлорокиси фосфора, а также в крепкой серной кислоте. В этих случаях процент растворимой части полимера колебался в зависимости от условий опытов от 18 до 50%, причем ее степень полимеризации достигала 300, а не 3—7, как при полимеризации в массе.

Роль кислорода при полимеризации фосфонитрилхлорида в растворе очень велика. В его отсутствие ни полимеризация, ни взаимодействие с растворителями (см. выше) не наблюдаются. С увеличением количества кислорода примерно до 1% скорость полимеризации быстро растет. Патат и Колинский [606] считают, что кислород реагирует с циклом три- или тетрамера фосфонитрилхлорида, цикл размыкается, образуя свободный радикал, являющийся началом растущей цепи. Кислород также является причиной обрыва цепей и образования сетчатых нерастворимых полимеров (кислородные мостики как бы вулканизируют неорганический каучук). Длина кинетической цепи, по данным Патата и Колинского, примерно в 1000 раз больше длины материальной цепи, что совершенно однозначно указывает на акт передачи цепи, происходящий во время полимеризации. Отметим, что полимеризация чистого тримера фосфонитрилхлорида, отделенного от тетра- и пентамеров, дает более твердый продукт, менее набухающий в бензоле и быстрее кристаллизующийся, чем каучукоподобное вещество, получающееся при полимеризации смеси низкомолекулярных фосфонитрилхлоридов [609]. Для технических целей полимеризацию фосфонитрилхлорида иногда осуществляют в две стадии. Для этого мономер нагревают в течение получаса до 150—200°, частично полимеризованный продукт в виде масла растворяют в ароматических растворителях, пропитывают этим раствором тот или другой материал и, вновь нагревая, проводят стадию дополимеризации [610]. Активными атомами в мономерных и полимерных фосфонитрилхлоридах являются атомы хлора, хотя они значительно менее подвижны, чем в других соединениях, имеющих связь P—Cl. При действии алкоголятов, фенолятов, спиртов в присутствии органических оснований, при обработке водой, амидами, аминами, производными мочевины, меркаптанами, и другими агентами атомы хлора замещаются соответственно на алкокси- [599, 604, 611—614], ароксигруппы [611, 615], гидроксилы [588, 599], остатки аминов и т. д. [615—620]. Если в низкомолекулярные фосфонитрилхлориды вводятся непредельные алкоксильные группы, например аллильные, то получающиеся вещества легко полимеризуются за счет появившихся в молекуле двойных связей [604]. Введение алкоксигрупп в полифосфонитрилхлорид в известной степени сопровождается замещением атомов хлора на кислород и некоторой деполимеризацией. Протекание обоих последних процессов можно значительно затормозить, если дать полифосфонитрилхлориду набухнуть в подходящем растворителе до алкоголиза.

При нагревании под давлением растворов фосфонитрилхлорида в водородсодержащих растворителях под влиянием хлористого алюминия [595, 606], при освещении таких растворов ультрафиолетовым светом в высоком вакууме [621] или при действии магнийорганических соединений [622], образовывались растворимые и нерастворимые продукты реакции замещения (в большей или меньшей степени) атомов хлора на соответствующие радикалы. Отметим, что три- и тетрамер фосфонитрилфенила $[PN(C_6H_5)_2]$ были недавно получены обработкой дифенилтрихлорфосфина жидким аммиаком или хлористым аммонием [623]. Некоторые данные по замещению атомов хлора в низко- и высокомолекулярных фосфонитрилхлоридах на различные радикалы представлены в табл. 119, 120 и 121.

Полученные низкомолекулярные циклические соединения, в которых радикалы связаны с фосфором непосредственно или через кислород, при термической обработке размыкают циклы и полимеризуются аналогично фосфонитрилхлориду. Известны и другие фосфонитрилгалогениды,

Таблица 119

Некоторые эфиры тримера фосфонитрила

R	Т. кип., °С (*мм*)	n_D^{20}	d_4^{20}	Выход, %	Литература
CH_3—	127—218* (0,1)				[604]
C_3H_5— (аллил)	Легко полимеризуется в вязкое масло				[604]
C_4H_9—	170—171 (0,03)	1,4473	1,0342	56	[604]
C_6H_5—	Не перегоняется при 320° (несколько *мм*)				[615]
4-$CH_3C_6H_4$—	Не перегоняется при 360° (3 *мм*)				[615]

* В оригинале, очевидно, опечатка. Следует читать 127—128 (0,1).

Таблица 120

Замещение хлора в полифосфонитрилхлориде на алкоксильные группы в среде пиридина [612]

Спирт	Процент замещения хлора в $(PNCl_2)_n$	Процент введения алкоксила в $(PNCl_2)_n$
Этиловый	99,5	79,5
Изоамиловый	98,0	63,5
2-Этилгексиловый .	88,0	68,5

Таблица 121

Взаимодействие три- и тетрамера фосфонитрилхлорида с бензолом и декагидронафталином [621]

Фосфонитрилхлорид	Реагент	Молярная концентрация фосфонитрилхлорида	Время облучения системы ультрафиолетовым светом, часы	Замещение хлора на радикал, %
$(PNCl_2)_3$	Бензол	0,5	15	30
			а*	33,3
		0,1	5	50
	Фенилмагнийбромид		Облучения не было [595]	100
	Декагидронафталин	0,5	15	58
		0,1	5	75
$(PNCl_2)_4$	Бензол	0,5	15	26
	Декагидронафталин	0,5	15	42

*а — действие хлористого алюминия, а не облучение [595].

в которых хлор замещен (в различной степени) на фтор. Такие соединения образуются при обработке фосфонитрилхлорида фторидами цинка, свинца или серебра [600]. При этом образуются соединения приблизительно следующего состава: $(PNF_2)_3$, $(PNF_2)_4$, $P_3N_3Cl_2F_4$, $P_3N_3ClF_5$ и $P_4N_4Cl_2F_6$ (последнее вещество выделено в чистом виде). Чистые три- и тетрамеры фосфонитрилфторида получены обработкой соответствующих хлоридов фторсульфинатом калия [598]:

$$PNCl_2 + 2KSO_2F \rightarrow PNF_2 + 2KCl + 2SO_2.$$

При нагревании таких фосфонитрилфторидов в автоклаве до 260° происходят рассмотренные выше процессы с образованием каучукоподобных полимеров. Высокомолекулярные полифосфонитрилгалогениды при длительном старении на воздухе теряют способность растворяться, а также эластичность, что связано с образованием сетчатых структур под влиянием влаги воздуха:

$$\begin{matrix} & Cl & & \\ & | & & \\ \cdots - & P & = N - \cdots \\ & | & & \\ & Cl & & \\ & & & \\ & Cl & & \\ & | & & \\ \cdots - & P & = N - \cdots \\ & | & & \\ & Cl & & \end{matrix} + H_2O \rightarrow \begin{matrix} & Cl & & \\ & | & & \\ \cdots - & P & = N - \cdots \\ & | & & \\ & O & & \\ & | & & \\ \cdots - & P & = N - \cdots \\ & | & & \\ & Cl & & \end{matrix} + 2HCl.$$

В то время как неорганический каучук довольно стоек к органическим растворителям, кислым и щелочным агентам, растворы его значительно менее устойчивы. Так, например, полифосфонитрилхлорид в растворах эфира или диоксана легко разрушается щелочью (даже на холоду). Если же атомы хлора заместить на алкокси-, ароксигруппы, алкилы или арилы, то химическая стойкость полимеров значительно возрастает (они деполимеризуются только в кипящем толуоле [612]). Одновременно с этим ухудшается их растворимость; многие высокомолекулярные эфиры такого рода растворимы только в кипящем тетрахлорэтане. Пленки из таких эфиров обладают хорошей адгезией к стеклу.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕТРАМЕТИЛОЛФОСФОНИЙХЛОРИДА (ТМФХ) И ОКИСИ ТРИМЕТИЛОЛФОСФИНА (ОТМФ)

В результате реакций ТМФХ и генетически связанной с ним ОТМФ с многими веществами, имеющими в молекуле подвижные атомы водорода или легко размыкающиеся циклы, образуются гетероцепные высокомолекулярные продукты с фосфором в главной цепи. Эти продукты по своему строению могут быть отнесены к различным группам высокомолекулярных соединений, описанным ранее. Однако получивший в последнее время широкую известность ТМФХ оказался настолько оригинальным и перспективным веществом в деле создания новых ценных типов высокомолекулярных фосфорорганических соединений, что эту область будет целесообразно рассмотреть отдельно.

ТМФХ и ОТМФ, имеющие в своем составе метилольные группы, соединенные с электроотрицательным атомом фосфора, являются весьма реак-

ционноспособными веществами. Они легко взаимодействуют с органическими кислотами, ангидридами кислот, фенолами, аминами, меламином, мочевиной и т. д., напоминая по своим химическим свойствам водные растворы формальдегида. Реакции, как правило, протекают легко, часто при комнатной температуре, иногда при слабом нагревании.

ТМФХ легко превращается в ОТМФ (см. стр. 112) и в большинстве обследованных реакций ведет себя как три-, а не тетраметилольное соединение (за исключением процессов в сильно основных средах). Взаимодействие ТМФХ с органическими кислотами и их ангидридами является, видимо, обычной этерификацией [624]:

$$\equiv P-CH_2OH + HOOCR \rightarrow \equiv P-CH_2OCOR + H_2O.$$

Реакция ТМФХ или ОТМФ с фенолами происходит с выделением воды за счет гидроксильных групп фосфорсодержащих соединений и активных водородов фенолов в орто- и пара-положениях [624, 625], вероятно, по следующей схеме:

$$(HOCH_2)_4PCl + C_6H_5OH + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow (HOCH_2)_2P(=O)CH_2-C_6H_4OH + H_2O + CH_2O + HCl.$$

Образующиеся вначале линейные продукты поликонденсации превращаются в смолы сложного пространственного строения только в случае наличия у применяемых фенолов трех активных точек. Если же пара-положение или одно из орто-положений занято заместителем, то образуются плавкие и растворимые продукты. Эта реакция катализируется аминами и может проходить (как и реакция формальдегида с фенолами) в различных средах: от слабоосновных до сильнокислых [624].

ТМФХ и ОТМФ охотно конденсируются (также с выделением воды) с различными веществами аминного типа [626—634]. В результате этого образуются линейные водорастворимые продукты типа $(HOCH_2)_2P(=O)CH_2NHR$, которые отверждаются, давая сильно разветвленные полимеры, при стоянии на холоду за несколько часов или при 100—150° — через несколько минут. Строение звена пространственно сшитого продукта взаимодействия ТМФХ с этиленимином предполагается таким [624]:

$$\left(>NCH_2\right)_2P(=O)CH_2OCH_2CH_2N<$$

Взаимодействием солей непредельных кислот с ТМФХ в последний были введены радикалы этих кислот [635]:

$$(HOCH_2)_4PCl + KOOC-R \rightarrow (HOCH_2)_4POOC-R + KCl.$$

Общим для всех реакций ТМФХ или ОТМФ с полифункциональными соединениями является легкое и быстрое образование сильно разветвленных, пространственных, высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений, неплавких, нерастворимых и негорючих, что отражено в табл. 122.

Таблица 122

Продукты взаимодействия ТМФХ и ОТМФ с ангидридами кислот, фенолами и веществами аминного типа

Компоненты	Условия реакции	Характер продукта	Литература
$(HOCH_2)_4PCl$ + ангидрид 1,4,5,6,7,7-гексахлорцикло-(2,2,1)-5-гептен-2,3-дикарбоновой кислоты	Нагревание на плитке 10 мин.	Прозрачный, твердый, хрупкий, растворим в ацетоне, нерастворим в воде и толуоле, % P—2,5	[624]
$(HOCH_2)_4PCl$ + фенол + вода	Кипячение на плитке при pH =1 (через 5 мин. началось бурное выделение тепла)	Бурый, твердый, хрупкий, % P—0,7	[624]
То же	То же при pH=5 (реакция менее бурная)	Коричневый, % P—1,4	[624]
$(HOCH_2)_4PCl$ + флороглюцин	Кипячение в водной среде на плитке до образования вязкого желтого раствора; затем нагревание при 110° и обработка водой	Хрупкий, % P—6,01, % Cl—5,95	[624]
То же	То же, в спиртовой среде	Хрупкий, % P—9,26, % Cl—5,77	[624]
» »	То же, с добавлением гидроокиси аммония (смесь затвердела за 1 мин.)	Хрупкий, % P—9,91, % N—3,32	[624]
$(HOCH_2)_4PCl$ + мочевина + вода	100°—15 мин., 120°—25 мин.	Твердый, прозрачный, растворим в воде	[624] 627]
То же с добавкой соды (pH=5)	Кипячение до желатинизации — 55 мин.	Гель	[624]. 627]
То же	То же (катализатор 4-амино-4-метилпентанол-2) —9 мин., затем 110° — несколько минут	Хрупкий, нерастворим в воде, негорюч, % P—14,7, % N — 21	[624]. 627]
$(HOCH_2)_4PCl$ + гуанидин + вода	Перемешивание при 25°. Полученный прозрачный раствор стоял трое суток	Нерастворимый в воде сироп	[627]
$(HOCH_2)_4PCl$ + этиленимин + вода	Экзотермическая реакция на холоду	Гель, растворимый в воде	[624]

Таблица 122 (окончание)

Компоненты	Условия реакции	Характер продукта	Литература
$(HOCH_2)_4PCl$ + этиленимин + вода	Гель нагревали до 150°	Коричневый, твердый, нерастворим в воде и щелочах. Затем делается эластичным, набухающим в воде; % P — 6,2; % N—14,9	[624]
$(HOCH_2)_4PCl$ + меламин + вода + мочевина (иногда) и формальдегид (в разных отношениях)	Смесь компонентов перемешивали и нагревали при 65—90° (15—20 мин.). Полученный прозрачный раствор постепенно полимеризуется в гель (если выделяющийся HCl нейтрализуется, то полимеризация идет очень быстро), затем 110°—1—2 часа	Нерастворимые неплавкие, негорючие смолы, содержащие фосфор и азот	[624] 627]
$(HOCH_2)_4PCl$ + цетиламин	Взаимодействие в спиртовом растворе в присутствии соды. Образовавшийся мазеобразный полимер промыли горячим этиловым спиртом	Рыхлый; т. пл. 70—90°; % P — 5,5, % N—4,36; выход 78%	[624] 627]
$(HOCH_2)_4PCl$ + аминоэтилцеллюлоза + меламин (или метиламин)	Пропитывание аминоэтилцеллюлозы другими компонентами и высушивание при 100°	Фосфор- и азотсодержащие, негорючие производные целлюлозы	[626] 629]
$(HOCH_2)_3PO$ + мочевина + вода	Кипячение 1 час. Полученный прозрачный гель нагревали при 140° 20 мин.	Неплавкий, негорючий	[627]
$(HOCH_2)_3PO$ + меламин + вода	Аналогичные	» »	[627]
$(HOCH_2)_3PO$ + $(HOCH_2)_4PCl$ + меламин + + вода	»	» »	[627]

Природные высокомолекулярные фосфорорганические соединения (рибонуклеиновые кислоты, фосфопротеиды, фосфорсодержащие ферменты и т. д.) и продукты фосфорилирования белков (эти вещества также имеют гетероцепное строение) относятся более к проблемам биохимии, чем к тематике данной книги, и мы этих вопросов касаться не будем.

Краткое рассмотрение соединений такого типа имеется в монографии Плеца [1].

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ С НЕОРГАНИЧЕСКИМ СКЕЛЕТОМ (КРОМЕ ПОЛИАМИДОВ, ПОЛИФОСФОНИТРИЛГАЛОГЕНИДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ)

Эта большая и важная область химии фосфорсодержащих веществ не входит в тематику данной книги и должна быть объектом самостоятельного обобщения. Ниже будут лишь чрезвычайно кратко затронуты некоторые вопросы этой проблемы.

Основные типы неорганических фосфорсодержащих полимеров построены следующим образом:

```
          :       :
          |       |
 ... — P — P   — P — ...
           |
 ... — P — P   — P — ...
       |        |
       :        :
```

```
 ... — P — P — ...
       |   |
 ... — P — P — ...
```

```
       :         :         :
       |         |         |
 ... — P = N  —  P = N  —  P = N — ...
       |         |         |
       :         :         :
```

```
 ... — P = B — P = B — P = B — ...
       ||      ||      ||
       O       O       O
```

```
       :           :           :
       |           |           |
 ... — P — O  —  P — O  —  P — O — ...
       ||          ||          ||
       O           O           O
```

```
      :           :           :           :
      |           |           |           |
 .. — P — O  —  X — O  —  P — O  —  X — ...
      ||          |           ||          |
      O           :           O           :
```

где X — третий элемент.

Высокомолекулярные соединения, содержащие в главной цепи только фосфор

Впервые Д. И. Менделеев [636] предположил, что элементарный красный фосфор является продуктом полимеризации белого фосфора.

Исследования полимеризации белого фосфора проводились многими химиками. При этом отмечалось образование различных модификаций красного фосфора, однако строение получающихся веществ осталось не вполне ясным.

Работами Крафта и Парини [637—640] было установлено, что такие модификации красного фосфора не являются твердыми растворами или адсорбатами аморфного фосфора и использованных при полимеризации растворителей (как предполагалось ранее), а представляют собой истинные полимеры белого фосфора. Элементы же растворителей присоединяются к макромолекулам фосфора силами главных валентностей и являются концевыми группами в этих полимерах.

Недавно стал известен новый тип фосфорсодержащих соединений, в котором атомы фосфора соединены друг с другом не линейно, а в виде четырех- и пятичленных циклов. Трифторметилдииодфосфин при обработке металлической ртутью образует смесь циклических тетра- и пентамеров [641, 642]:

$$CF_3PJ_2 + Hg \rightarrow (CF_3P)_4 + (CF_3P)_5 + HgJ_2.$$

Эти весьма устойчивые соединения, по данным авторов, имеют следующее строение:

$$\begin{array}{ccc} CF_3-P-P-CF_3 & & \\ \quad\; | \quad\;\; | & \text{и} & \text{цикл } (CF_3P)_5 \\ CF_3-P-P-CF_3 & & \end{array}$$

$$\begin{array}{c} P-CF_3 \\ CF_3-P \quad\quad P-CF_3 \\ CF_3-P-P-CF_3 \end{array}$$

Аналогичным строением, видимо, обладает тетрафенилфосфор, образующийся при реакции фенилдихлорфосфина с фенилфосфином [643]:

$$2C_6H_5PCl_2 + 2C_6H_5PH_2 \rightarrow \begin{array}{c} C_6H_5-P-P-C_6H_5 \\ |\quad\; | \\ C_6H_5-P-P-C_6H_5 \end{array}$$

Интересный полимер, содержащий фосфор в главной цепи, был получен при обработке тиотрехбромистого фосфора магнием [644]:

$$2PSBr_3 + 3Mg \rightarrow \left[\begin{array}{c} -P= \\ \| \\ S \end{array}\right]_n + 3MgBr_2.$$

Высокомолекулярные соединения, содержащие в главной цепи фосфор и азот

Многочисленные неорганические фосфор- и азотсодержащие высокомолекулярные соединения образуются при взаимодействии хлорокиси фосфора с аммиаком (645—649) или с триамидом фосфорной кислоты [650]:

$$n\,POCl_3 + n\,NH_3 \rightarrow \left(\begin{array}{c} -P=N- \\ \| \\ O \end{array}\right)_n + 3n\,HCl.$$

Такого же рода полимеры возникают при нагревании пятихлористого фосфора с аммиаком [651], хлористым аммонием (в соотношениях 1 : 2),

при термической гомополиконденсации триамидов фосфорной и тиофосфорной кислот [652]:

$$n\,PO(NH_2)_3 \rightarrow NH_2\left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ -P-NH- \\ | \\ NH_2 \end{array}\right]_n PO(NH_2)_2 + (n-1)\,NH_3$$

впоследствии образуются пространственные полимеры), тетраамидов дифосфорной и амидодифосфорной кислот [653] и некоторых других соединений. О полифосфонитрилгалогенидах и их производных было сказано выше (стр. 232—237).

Высокомолекулярные соединения, содержащие в главной цепи фосфор, бор и (иногда) азот

Весьма интересными и видимо перспективными веществами являются тример и тетрамер диметилфосфиноборина, полученные взаимодействием диметилфосфина и диборана (Бэрг и сотрудники) [654]:

$$(CH_3)_2PH + B_2H_6 \rightarrow [\text{комплекс}] \xrightarrow[\text{т-ра}]{-H_2} [(CH_3)_2P-BH_2]_n,$$

где $n = 3$ и 4.

Изомер этого соединения—фосфинодиметилборин $[PH_2-B(CH_3)_2]_n$— оказался довольно нестойким соединением, и его не удалось выделить в чистом виде. Эти же авторы синтезировали тример диметилфосфинодиметилборина [654]:

$$(CH_3)_2PH + BrB(CH_3)_2 + N(C_2H_5)_3 \rightarrow [(CH_3)_2PB(CH_3)_2]_3 + N(C_2H_5)_3\cdot HBr$$

тример ди-(трифтор)метилфосфиноборина [641]:

$$9\,(CF_3)_2PF + 3B_2H_6 \rightarrow [(CF_3)_2PBH_2]_3 + 6\,(CF_3)_2PH + 3BF_3 + 3H_2$$

и сополимеры, образующиеся в результате реакции диметилфосфинодиметиламина с дибораном [655] $[(B_{10}H_{22})(CH_3)_2P-N(CH_3)_2]_n$.

Высокомолекулярные соединения, содержащие в главной цепи фосфор и кислород (полифосфаты, полифосфорные кислоты и их эфиры)

При поликонденсации дигидрофосфатов щелочных металлов выделяется вода, и образуются смеси конденсированных фосфатов, из которых полифосфаты и изополифосфаты имеют линейное строение:

$$n\,HO-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{P}}-OH \rightarrow (n-1)\,H_2O + H\left[\begin{array}{c} O \\ \| \\ -O-P- \\ | \\ OMe \end{array}\right]_n OH,$$

(под атомом P в левой части — OMe)

где Me — щелочной металл, а $n = 1\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ 10^6$. Следовательно, общая формула полифосфатов будет $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$ или $Me_nH_2P_nO_{3n+1}$. Этим соединениям, которые со времени Грэхэма [656] изучаются более 120 лет, посвящены многочисленные исследования (в списке литературы приводятся лишь несколько обзорных статей [657—660]).

Полифосфаты представляют собой стекловидные вещества, хорошо растворимые в воде. Важным свойством полифосфатов является способ-

ность атомов металлов, содержащихся в макромолекуле, более или менее легко обмениваться на другие катионы.

Водные растворы полифосфатов довольно устойчивы при умеренных температурах. При температуре свыше же 60° начинается их гидролиз, ускоряющийся с ростом температуры. Полифосфорные кислоты обычно приготовляются обезвоживанием ортофосфорной кислоты [659, 661] или ее взаимодействием с пятиокисью фосфора. Общая формула этих соединений следующая:

$$H\left[-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{P}}-\right]_n OH \text{ или } H_{2n+2}P_nO_{3n+1},$$

где $n = 1 \ldots 10^6$.

Полифосфорные кислоты имеют по два концевых слабокислых гидроксила, другие же гидроксильные группы являются сильно кислыми. Полифосфорные кислоты представляют собой сиропы или кристаллические вещества.

Эфиры полифосфорных кислот (обычно с небольшим числом элементарных звеньев) приготовляются действием хлорокиси фосфора на спирты [662], например:

$$4POCl_3 + 9ROH \rightarrow RO\left[-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OR}{|}}{P}}-O-\right]_4 R + 3RCl + 9HCl$$

или на триалкилфосфаты [663], смеси хлорокиси и пятиокиси фосфора на спирты [664], диалкилхлорфосфатов на триалкилфосфаты [665], пятиокиси фосфора на простые эфиры [666] и некоторыми другими методами [667].

Высокомолекулярные соединения, содержащие в главной цепи фосфор, кислород и третий элемент (кремний, азот, бор, мышьяк, титан)

Описано получение неорганических полимеров, содержащих в главной цепи атомы фосфора, кислорода и кремния, взаимодействием полисилоксанов или продуктов гидролиза диалкилдигалоидсиланов с пятиокисью фосфора [667—671]:

$$2\equiv SiOH + P_2O_5 + 2HO-Si\equiv \rightarrow \equiv Si-O\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle \equiv Si}{O}}{|}}{P}}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle \underset{\displaystyle Si\equiv}{O}}{|}}{P}}-OSi\equiv + 2H_2O$$

или с мета-, пиро- и ортофосфорными кислотами [668], реакцией эфиров ортокремневых кислот с пятиокисью фосфора [667, 672], триалкилфосфатами [673], треххлористым фосфором и хлорокисью фосфора [674]:

$$2n\,Si(OC_2H_5)_4 + 2n\,POCl_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow\left[-O-\overset{\overset{\displaystyle |}{O}}{\underset{\underset{\displaystyle |}{O}}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OC_2H_5}{|}}{P}}-O-\overset{\overset{\displaystyle |}{O}}{\underset{\underset{\displaystyle |}{O}}{\overset{|}{\underset{|}{Si}}}}-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{\underset{\underset{\displaystyle OC_2H_5}{|}}{P}}-O-\right]_n + 6n\,C_2H_5Cl,$$

а также при обработке галогенидов кремния кислыми эфирами ортофосфорной кислоты или солями щелочных металлов этой кислоты [675]. Запатентованы полимеры линейного строения, имеющие в основной цепи фосфор, кислород и азот. Они были получены взаимодействием тетрахлорангидрида дифосфорной кислоты с аммиаком [676].

Фосфор-, кислород- и борсодержащие полимеры были синтезированы взаимодействием хлорангидридов [677], а также эфиров фосфиновых или фосфорных кислот [677, 678] с триацетатом бора и другими эфирами борной кислоты:

$$n\,B(OCOCH_3)_3 + n\,PO(OC_2H_5)_3 \rightarrow$$

$$\rightarrow 3n\,CH_3COOC_2H_5 + \left(-O-\underset{|}{B}-O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{P}}}}- \right)_n$$

Такие полимеры обладают высокими температурами размягчения (около 200°), но довольно легко подвергаются гидролитическому расщеплению (особенно горячей водой).

Описано получение полимеров, главная цепь которых состоит из атомов фосфора, кислорода и мышьяка, при прокаливании смеси мононатриевых солей ортофосфорной и мышьяковой кислот [679]:

$$n\,NaH_2PO_4 + n\,NaH_2AsO_4 \xrightarrow{\text{т-ра}} \left[-O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{P}}}}-O-\overset{O}{\overset{\|}{\underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{As}}}}- \right]_n$$

При взаимодействии четыреххлористого титана с ортофосфорной или пирофосфорной кислотой, сопровождающемся обильным выделением хлористого водорода, образуются пространственные высокомолекулярные соединения, скелет которых содержит чередующиеся атомы фосфора кислорода и титана [680].

ГЛАВА VI

ДРУГИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

ПРОДУКТЫ ТЕЛОМЕРИЗАЦИИ С УЧАСТИЕМ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Известно несколько случаев полимеризации непредельных веществ, а также лактонов в присутствии фосфорорганических соединений с подвижным водородом (диалкилфосфористые кислоты) или с трехвалентным фосфором (триалкилфосфиты). При этом были получены относительно низкомолекулярные соединения, содержащие на одном конце цепи диалкилфосфоновую группировку

$$\underset{\underset{O}{\|}}{(RO)_2P}—$$

Описано взаимодействие этилена [681] и тетрафторэтилена [682] с диалкилфосфористыми кислотами под давлением при нагревании в присутствии радикальных инициаторов полимеризации:

$$HPO\,(OR)_2 + n\,CX_2 = CX_2 \rightarrow H\,(CX_2)_{2n}PO\,(OR)_2$$

где X — водород или фтор.

Получающиеся вещества являются густыми жидкостями с различными степенями теломеризации. В других примерах теломеризации в качестве телогенов применялись триалкилфосфиты. Во время реакции последних с лактонами [683] или с метакриловой кислотой [684, 685] в присутствии щелочных или перекисных агентов, по мнению Кухтина, Камая и Синченко, сначала образуется промежуточный биполярный ион [684], который либо превращается в продукт обычной арбузовской перегруппировки, либо успевает до стабилизации присоединить несколько молекул непредельного соединения или размыкающегося циклического вещества, например:

$$(RO)_3P + CH_2 = C\,(CH_3)\,COOH \xrightarrow[\text{нагревание}]{\text{перекись}}$$

$$\rightarrow (RO)_3\overset{+}{P}CH_2CH\,(CH_3)\,COO^- \xrightarrow{n\,CH_2 = C\,(CH_3)\,COOH}$$

$$\rightarrow \underset{\underset{O}{\|}}{(RO)_2P} — [CH_2CH(CH_3)COO—]_n\,CH_2CH\,(CH_3)COOR\,.$$

Образующиеся вещества являются вязкими жидкостями или твердыми порошкообразными веществами.

Известен также случай теломеризации, в котором непредельное фосфорорганическое вещество (триаллилфосфат) является мономером, а галоидметаны — телогенами [456, 686]. В реакциях теломеризации могут принимать участие самые разнообразные непредельные соединения: диены, олефины, ненасыщенные сложные и простые эфиры и т. д. Поэтому описанный метод, видимо, является удобным, но пока малоизученным, путем получения различных соединений, содержащих диалкилфосфоновую группировку. Свойства продуктов теломеризации с участием ди- и триалкилфосфитов приведены в табл. 123.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОГО СТРОЕНИЯ

В эту группу объединены многочисленные более или менее высокомолекулярные фосфорорганические соединения, строение которых (а следовательно, и местоположение фосфора) неизвестно или не доказано.

Вещества такого типа образуются при полимеризации диеновых соединений в присутствии алкил- и арилфосфинов [687], при обработке сульфидами фосфора (или фосфором и серой) предельных углеводородов с последующим взаимодействием продуктов реакции и непредельных соединений (или полимеров, содержащих двойные связи [688—690]), жиров [691, 692], восков [692, 693], непредельных углеводородов [692], глицеридов жирных кислот [692], высокомолекулярных аминов или кетонов [692], окисей олефинов [694], при взаимодействии амидов фосфорной кислоты с альдегидами [695] и т. д.

Обстоятельные обзоры, освещающие методы получения таких веществ и их свойства, описаны в статье Катаяма и Нагано [692] и в монографии Динцеса и Дружининой [693], поэтому мы не будем подробнее останавливаться на этих веществах. Нет никаких сомнений, что в результате упомянутых реакций фосфор входит в состав молекул образующихся полимеров, а не происходит простое растворение или диспергирование сульфидов фосфора в других компонентах. Следует также упомянуть о взаимодействии угля с треххлористым фосфором (кипячение в присутствии хлористого алюминия с последующей обработкой полученной смеси дихлорэтаном и водой). Обработанный таким образом уголь содержит химически связанные с ним фосфорнокислотные группы [173].

* * *

Прежде чем перейти к рассмотрению применения фосфорорганических полимеров, мы очень кратко напомним некоторые особенности поведения различных высокомолекулярных соединений, подробно изложенные в ряде монографий [465, 696—698].

Полимеры, сополимеры и продукты поликонденсации, обладающие линейным строением, способны плавиться, растворяться в различных растворителях, формоваться, вытягиваться в нити и претерпевать другие изменения своей формы под влиянием различных факторов (температура, давление, растворители и т. п.).

Высокомолекулярные соединения, имеющие пространственное строение, т. е. состоящие не из множества отдельных макромолекулярных цепей, а являющиеся как бы одной гигантской разветвленной молекулой, обладают, естественно, другими свойствами. Такие соединения под влиянием температуры не способны плавиться, а могут лишь размягчаться

Таблица 123

Продукты теломеризации с участием ди- и триалкилфосфитов

Компоненты (соотношения в молях)	Катализатор	Условия реакции	Средняя степень теломеризации	Средний молекулярный вес (найд.)	Характер теломера	Примечание: Выход, %	Примечание: % P	Литература
$HPO(OC_2H_5)_2$ + этилен (избыток)	Перекись бензоила	80—115°, 28 *атм*, 12 час.	1,2 и свыше (смесь)		Жидкость $C_2H_5PO(OC_2H_5)_2$, т. кип. 98—99° (27—29 *мм*). $C_4H_9PO(OC_2H_5)_2$, т. кип. 121° (28 *мм*) и более высококипящая фракция			[681]
$HPO(OC_2H_5)_2$+тетрафторэтилен	То же	98°, автоклав, 8 час. Непрореагировавшие компоненты отгоняются	3 и 4 (смесь)		Полутвердая масса			[682]
То же	Перекись дитретичного бутила	140°, автоклав, 8 час. Обработка такая же	3 и 4 (смесь)		То же			[682]
» »	Перекись дисукциноила (2 *г*)	60°, автоклав, 4 часа. Обработка такая же	4		» »			[682]
» »	α,α-Азоизобутиронитрил	90°, автоклав, 4 часа. Обработка такая же	От 1 до 12 (смесь), в основном 10		» »			[682]
$P(OC_2H_5)_3$ + β-пропиолактон	—	150—160°, 16 час.	2		Жидкость $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2CH_2$—$COOCH_2CH_2COOC_2H_5$, т. кип. 175—177° (1,3 *мм*), n_D^{20} 1,4440	10		[683]
$P(OC_2H_5)_3$ + β-пропиолактон 1 : 1	Триэтиламин (5 %)	130°, 3 часа	3		Жидкость $(C_2H_5O)_2P(O)[C_2H_4COO]_3C_2H_5$, т. кип. 144—151° (0,4 *мм*); n_D^{20} 1,4493			[683]
1 : 4	То же, 10 %	40°, 4 часа		490	Вязкое светло-желтое масло, n_D^{20} 1,4570			[683]

Таблица 123 (продолжение)

Компоненты (соотношения в молях)	Катализатор	Условия реакции	Средняя степень теломеризации	Средний молекулярный вес (найд.)	Характер теломера	Примечание: Выход, %	Примечание: % P	Литература
$P(OC_2H_5)_3$+β-пропиолактон 2 : 1	Метилат натрия (0,3 %)	38—40°, 6 час.		460 1147	Масло Белый порошок			[683]
$P(OC_2H_5)_3$+метакриловая кислота+иодистый бутил 1 : 1 : 1	—	Комнатная температура	11	1190	То же		2,71	[685]
$P(OC_2H_5)_3$+метакриловая кислота 1 : 2	Метилат натрия (0,2%)		5	558	Белый порошок, растворим в теплом метиловом спирте и уксусной кислоте; нерастворим (при комнатной температуре) в ацетоне, диоксане, гексане, бензоле, нитробензоле, анилине, хлороформе, четыреххлористом углероде, этиловом спирте	26,8	5,5	[684]
1 : 2	Триэтиламин (0,4 %)	То же	5	582	Аналогичный			[684]
1 : 1	Перекись бензоила (0,01 %)	» »	4	504	»	47,3	6,1	[684]
1 : 5	То же	» »	7	752	»	44,4	3,9	[684]
1 : 10	Перекись бензоила (0,01%)	» »	14	1410	»	30,2	2,4	[684]
1 : 5	То же (0,001 %)	» »	4	515	»	14,3	5,9	[684]
1 : 5	То же (0,1 %)	» »	23	2109	»	89,2	1,34	[684]
1 : 4	То же (0,01 %)	» »	6	680	»	51,2	4,6	[684]
$P(OC_3H_7)_3$+метакриловая кислота 1 : 2	То же (0,2 %)	» »	8	930	»	34,5	3,4	[684]

т. е. переходить в высокоэластическое, но не в вязкотекучее состояние), могут набухать в растворителях, но не растворяться в них. Такое монолитное строение пространственных полимеров придает им, по сравнению с линейно построенными высокомолекулярными соединениями (сравнивать можно, конечно, только однотипные вещества), бо́льшую механическую прочность, особенно в высокоэластическом состоянии, сопротивление к истиранию, химическую стойкость и т. д.

В качестве примеров, иллюстрирующих сказанное выше, можно сопоставить обычный полистирол и полистирол трехмерный, полученный сополимеризацией стирола с небольшими добавками дивинилбензола, линейные и пространственные полиэфиры и т. д.

Хорошие физико-механические и химические свойства пространственных (или, как иногда говорят, «сшитых») полимеров делают их ценными материалами для приготовления различных изделий. Однако достоинства этих веществ являются в то же время их недостатками, ибо неплавкость и нерастворимость затрудняет их переработку, например, в лаковые покрытия, профилированные изделия и т. д.

Недавно Каргин с сотрудниками показал, что можно формовать структурированный (т. е. пространственно построенный) поливинилхлорид под влиянием механического воздействия [699—701]. В сущности это явление того же порядка, что и получение блок- и привитых сополимеров, нашедшее объяснение в принципах механохимии [702] (см. стр. 190), поскольку в обоих случаях рвутся главные валентности макромолекул, а образовавшиеся высокомолекулярные свободные радикалы рекомбинируются, принимая более вероятные формы и менее напряженные структуры. Однако, если при получении блок- и привитых сополимеров происходит взаимодействие разных веществ, построенных линейно, то в упомянутых выше работах рассматривается перестройка частей скелета пространственных макромолекул.

Исследования Каргина с сотрудниками показывают принципиальную возможность формования трехмерных полимеров, что ранее считалось невозможным.

Высокомолекулярные фосфорсодержащие соединения подчиняются, естественно, всем перечисленным выше закономерностям.

К фосфорсодержащим полимерам линейного строения относятся полимеры и сополимеры эфиров или амидов кислот фосфора, если мономеры обладают одной двойной связью, или сополимеры таких фосфорорганических соединений с диенами, если глубина полимеризации не слишком велика. Так же линейно построенными являются фосфорсодержащие полиэфиры, полиамиды, полиуретаны и другие высокомолекулярные соединения, образованные поликонденсацией бифункциональных компонентов, некоторые полифосфонитрилгалогениды и их производные и т. д.

Фосфорсодержащие полимеры пространственного строения образуются при полимеризации и сополимеризации эфиров и амидов кислот фосфора, если мономеры (или один из них) содержат не менее двух двойных связей в молекуле, при реакциях поликонденсации с участием трех- и более функциональных фосфорсодержащих или других соединений ($POCl_3$, непредельные диамиды фосфиновых кислот и т. д.), при старении на воздухе полифосфонитрилгалогенидов и т. п.

Атомы фосфора, содержащиеся в фосфорорганических полимерах, придают им некоторые специфические черты, кроме описанных общих свойств высокомолекулярных соединений. Выше было сказано (см. стр. 47, 151, 213), что наличие фосфора часто понижает реакционноспособность мономерных органических соединений. Это же, в сущности, качество проявляется в фосфорорганических полимерах, придавая им известную инертность к химическим реагентам по сравнению с аналогично построенными «чисто органическими» полимерами.

Некоторые фосфорорганические высокомолекулярные соединения обладают хорошей термостабильностью, т. е. способностью выдерживать сравнительно высокие температуры, не разрушаясь. Прозрачные фосфорсодержащие полимеры имеют, как правило, высокие показатели преломления. Важнейшим свойством рассматриваемых веществ является их повышенная огнестойкость, доходящая иногда до полной негорючести. Разумеется количество фосфора не является единственным фактором влияния на огнестойкость. Безусловное влияние в этом отношении оказывает также наличие других неорганических заместителей (например, галоидов), величина молекулярного веса и степень разветвленности полимеров, характер радикала, связанного с фосфором, и тип самой фосфорной функции.

ГЛАВА VII

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Имеется довольно обширная литература (преимущественно патентная) по применению различных высокомолекулярных фосфорорганических соединений. Однако эта область с точки зрения промышленного применения указанных веществ является пока мало изученной.

В настоящее время можно выделить несколько направлений использования высокомолекулярных фосфорорганических соединений. При рассмотрении этих вопросов мы не будем касаться технологии изготовления изделий, если она не отличается от обычных методов, описанных в литературе.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СТЕКЛА

Выше указывалось, что полимеры и сополимеры многих непредельных эфиров кислот фосфора обладают хорошей прозрачностью, абразивостойкостью, термостабильностью, химической стойкостью и огнестойкостью. Эти качества делают указанные вещества перспективным конструкционным материалом для изготовления из них органических стекол, особенно специального назначения. Многие авторы описали или рекомендовали приготовление прозрачных слоистых пластиков, органического стекла (обычного и армированного стеклотканью), стекол для авиации, для оптических приборов и т. д. на основе полимеров и сополимеров диаллиловых и металлиловых эфиров алкил- и арилфосфиновых кислот [101, 105, 184—186, 188, 189, 250, 274, 442—444, 448, 449, 452, 453, 473]. Изредка в литературе встречается использование триаллилфосфата [472] и некоторых фосфорсодержащих полиэфиров [555] также для приготовления органических стекол.

Менее обследованным, но вероятно весьма интересным направлением, является возможное применение для этих целей полимеров и сополимеров эфиров винил- и изопропенилфосфиновых кислот, которые обладают хорошими физико-механическими и оптическими свойствами [85, 466, 468].

Некоторые мономеры, необходимые для приготовления таких органических стекол, а именно диаллиловые эфиры хлорметил- и фенилфосфиновых кислот, выпускаются в промышленных масштабах [455, 703].

ПОКРЫТИЯ, ЛАКИ

Химическая стойкость и огнестойкость многих высокомолекулярных фосфорорганических соединений в сочетании с хорошей адгезией к различным материалам (например, к дереву, металлам, стеклу, фарфору,

коже и т. д.) делает эти соединения подходящим сырьем для приготовления лаков и покрытий. Для этих целей предложено использовать несколько классов фосфорорганических полимеров: сополимеры (с различными мономерами) β, γ-непредельных эфиров фосфинистых, фосфиновых и фосфорных кислот [179, 274, 449—451, 471], эфиров α,β- и β,γ-непредельных фосфиновых кислот [100, 235, 466], а также алкил- и арилдихлорфосфинов [544, 545]. Рекомендовано применение фосфорсодержащих полиэфиров [302, 549—551, 555, 556, 560, 562, 577], полиамидов [56, 57], полифосфонитрилхлорида и его эфиров [610, 612, 616, 617, 704], полифосфориламидов [645, 649] и т. д. [705].

Некоторые исходные вещества для приготовления фосфорорганических лаков и покрытий (например, хлорокись фосфора, дихлорангидриды хлорметилфосфиновой, фенилфосфиновой, фенилтиофосфиновой кислот [703, 706], полифосфонитрилхлорид, смесь три- и тетрамера [707], триаллилфосфат [708, 709] и т. д.) производятся в промышленных масштабах.

ПЛЕНКИ, ВОЛОКНА

Многие линейно построенные фосфорорганические полимеры с успехом могут быть использованы для приготовления огнестойких и химически стойких пленок и волокон. Описано применение для этой цели сополимеров эфиров и амидов некоторых α,β- и β,γ-непредельных кислот фосфора [235, 236, 466, 467, 471] и полифосфатов [710], а также фосфорсодержащих полиэфиров [579], полиамидов [56, 57, 367, 579] и полиэпоксидов [531].

ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Запатентовано применение в качестве пластификаторов низкомолекулярных полимеров и сополимеров некоторых непредельных эфиров кислот фосфора [99, 448], эфиров полифосфонитрила [611, 613], а также продуктов взаимодействия пятиокиси фосфора с гликолями [566].

КЛЕИ

В качестве клеев разнообразного назначения описано применение фосфорсодержащих полиэфиров, обладающих большой адгезией ко многим материалам [549—551, 577, 711, 712] (см. стр. 213—215), а также некоторых непредельных фосфорсодержащих эфиров, имеющих не менее двух двойных связей [713, 714]. В последнем случае склеивание осуществляется полимеризацией мономера такого эфира между поверхностями тех или иных материалов.

ВЕЩЕСТВА, ПРИДАЮЩИЕ ОГНЕСТОЙКОСТЬ ТКАНЯМ, СИНТЕТИЧЕСКИМ СМОЛАМ И ПЛАСТМАССАМ

Создание огнестойких изделий — одна из важнейших задач народного хозяйства любой страны, и естественно, что этой тематике посвящена обширная литература [504, 632, 715—718].

Применение фосфорорганических полимеров в виде простых добавок к материалам, или — веществ, связанных с ними химическими связями или абсорбированных тем или другим изделием, часто позволяет решить эту проблему весьма просто и эффективно. Например, для придания огнестойкости текстильным изделиям применяется обработка последних

растворами фосфорной кислоты, ее солей, фосфатами мочевины, диалкилхлорфосфатами и другими фосфорсодержащими компонентами [487, 504, 512, 513, 515, 543, 632, 682, 719—726]. При этом образуются различно построенные фосфаты целлюлозы, способность к горению которых понижена. В качестве огнестойких добавок к текстильным изделиям иногда применяются продукты поликонденсации хлорокиси фосфора с аммиаком [645—649, 727—729], поливинилфосфаты [494], производные полифосфонитрила [612, 614, 730, 731], а также сополимеры алкил- и арилдихлорфосфинов с олефинами и диенами [544, 545].

В последние годы получила широкую известность обработка тканей продуктами теломеризации триаллилфосфата с галоидметанами (особенно с бромоформом) [628, 632, 718, 732, 733], полимерами или галоидированными полимерами некоторых аллиловых эфиров фосфорных, амидофосфорных и фосфиновых кислот [136, 137, 474, 732, 734, 735]. Ткани обрабатывают также сополимерами эфиров замещенных β, γ-непредельных фосфиновых кислот [235, 236, 446], продуктами поликонденсации тетраметилолфосфонийхлорида или окиси триметилолфосфина с веществами, содержащими амино- или иминогруппы [624—632, 634, 718, 732] (мочевина, меламин, этиленимин и т. д.). Иногда применяется комбинированное воздействие нескольких упомянутых компонентов [633, 732, 736—738], например триаллилфосфата, бромоформа и тетраметилолфосфонийхлорида. Ткани обычно пропитывают растворами соответствующих фосфорсодержащих веществ или продуктов начальной стадии их полимеризации с последующей дополимеризацией на самой ткани или на изделии. Происходит образование прочной фосфорсодержащей сетки, пронизывающей всю ткань или химически связанной с ней и придающей ей негорючесть.

Для придания негорючести полиэфирным смолам, получаемым обычно поликонденсацией малеинового и фталевого ангидридов с полигликолями, применяется сшивание линейных полиэфирных цепей смесью стирола и ди-β,β'-хлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты [539] или аллиловыми эфирами кислот фосфора [453, 454, 475, 540, 541, 735]. Описано получение негорючих пленок и волокон с высокими температурами плавления из растворов смесей полимеров ди-β,β'-хлорэтилового эфира винилфосфиновой кислоты с полиамидами, полиуретанами и полиэфирами [739].

О повышенной огнестойкости органических стекол, лаков, покрытий и смол, приготовленных на основе высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений, сказано выше (см. стр. 252, 253 и [577, 740]).

Многие фосфорсодержащие вещества, применяемые для указанных целей (фосфорная кислота, ее соли, триаллилфосфат [708, 709], тетраметилолфосфонийхлорид [741, 742], защитная эмульсия для пропитки текстильных изделий, содержащая аддукт триаллилфосфата и бромоформа [743] и т. д.) производятся в промышленных масштабах.

Придание огнестойкости хлопчатобумажным изделиям (один из рецептов) [631]

Приготовили два раствора: а) 1868 *г* кристаллического 95%-ного тетраметилолфосфонийхлорида и 338 *г* триэтаноламина в 1800 *мл* воды и б) 1609 *г* триметилолмеламина (неметилированного) и 1114 *г* мочевины в 5062 *мл* воды.

Растворы смешивали, в смесь погружали изделие, которое после этого отжимали на вальцах до привеса 71,5%. Изделие высушивали при 85°, а затем — при 142° (происходило отверждение смолы), мыли и высушивали.

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ И МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

Ионообменные смолы (иониты) находят весьма широкое применение в народном хозяйстве для умягчения воды, опреснения морской воды, извлечения металлов из сточных вод и рек, для разделения электролитов,

редкоземельных элементов, изотопов, аминокислот, при переработке пищевых продуктов, в аналитической химии и т. д.

Иониты представляют собой пространственно построенные высокомолекулярные соединения, содержащие кислотные или основные группы, которые и являются активными точками этих смол. Методам приготовления, исследования и применения ионитов посвящена обширная литература [483, 744—753].

Фосфорсодержащие катиониты являются новым и пока мало изученным, но безусловно перспективным видом этих смол. Их положительными качествами являются термостойкость, высокая селективность ионообменного действия и обычно хорошая механическая прочность.

Они представляют собой трехмерные высокомолекулярные соединения, содержащие свободные фосфорнокислотные группы — $PO(OH)_2$ или $P(O)OH$.

Эти группы соединены с углеродным скелетом макромолекулы непосредственно [469, 517, 518, 521, 524—528] (связь С—Р) или через кислород [483, 489, 490, 494, 505, 506, 508, 516] (связь С—О—Р).

Фосфорсодержащие катиониты приготовляются обработкой пространственных полимеров непредельных ароматических углеводородов треххлористым фосфором в присутствии хлористого алюминия или обработкой таких полимеров, содержащих галоидметильные группы, триалкилфосфитами с последующим окислением и омылением продуктов реакции [517, 518, 521, 524—527] (см. стр. 195, 196). Для этой же цели можно использовать взаимодействие гидроксилсодержащих полимеров (поливинилового спирта, крахмала, целлюлозы и т. д.) с хлорокисью фосфора, фосфорной кислотой или фосфатами мочевины [483, 489, 490, 494, 505, 506, 508, 516] (см. стр. 192, 194). Известно также приготовление таких ионитов поликоденсацией альдегидов сароксиметилфосфиновыми кислотами [485] или с кислыми эфирами фосфорной кислоты и ароматическими полиоксисоединениями [483, 582]. Недавно было описано приготовление фосфорнокислых катионитов сополимеризацией эфира винилфосфиновой кислоты с дивинилбензолом и омылением получаемого сополимера [469], а также неполным омылением полимеров эфиров некоторых кислот фосфора [173, 277]. Известно использование фосфорнокислых катионитов для селективного выделения щелочных металлов [754—756], урана [173, 528], меди [277, 757] и других металлов [757], для очистки некоторых пластификаторов (эфиров фталевой кислоты) от примесей [758] и т. д. [759]. Видимо широкое применение получит непрерывный ионообмен при помощи бесконечной ленты из фосфорилированной ткани [505].

В настоящее время существует несколько экспериментальных марок фосфорнокислых катионитов, выпущенных в СССР [483, 753, 760] (РФ, КФ-1, КФ-2, КФ-3, КФ-4) и за рубежом [761] (Дуолайты С-60, С-61, С-62, С-65, Пермутит XII).

Из фосфоросодержащих анионитов известны лишь высокомолекулярные соединения, содержащие четвертичные фосфониевые группы [547].

Своеобразными растворимыми ионообменными смолами, нашедшими широкое промышленное применение (для связывания извести во время строительных работ и для приготовления синтетических моющих веществ), являются полифосфаты, ежегодный выпуск которых только в США исчисляется сотнями тысяч тонн [762].

КАТАЛИЗАТОРЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Выпускаемые в промышленных масштабах продукты обезвоживания ортофосфорной кислоты, так называемые полифосфорные кислоты [708, 763]—ПФК — оказались специфическими мягкими катализаторами ряда химических реакций.

При помощи этих катализаторов можно проводить реакции циклизации со значительно лучшими выходами, чем в присутствии ранее применявшихся агентов циклизации (хлористые алюминий, железо, олово, трехфтористый бор, серная кислота и др.). С ПФК осуществлены превращения 2,3-диарилмасляных кислот в производные тетрагидронафталина [764], производных изонитрозоацетанилида в производные изатина [765], β-фенилэтиламида карбостирилкарбоновой кислоты в 4-(3,4-дигидроизохинолил-1)карбостирил [766], ряд аминокислот в дикетопиперазины [767], пирролил-3-тиоуксусной кислоты в тиенопирролон [768] и т. д. [769—781].

В присутствии ПФК ароматические углеводороды, эфиры фенолов, алициклические олефины гладко ацилируются предельными и непредельными органическими кислотами [782, 783]. Кроме межмолекулярного ацилирования, ПФК позволяют во многих случаях проводить также внутримолекулярное ацилирование, которое одновременно является и циклизацией.

Применение ПФК позволило разработать простые и удобные способы синтеза 2-алкил(арил)-замещенных бензимидазолов, бензоксазолов и бензтиазолов конденсацией алифатических и ароматических кислот, их эфиров или амидов или нитрилов с *о*-фенилендиамином, *о*-аминофенолом или *о*-аминотиофенолом [784—786]. С ПФК проводилось внутримолекулярное ацилирование производных ферроцена [787, 788]. С этим же катализатором осуществлен гидролиз β-кетонитрилов в β-кетоамиды [789] и нитрилов в амиды [790], реакция нитрометана с флуореноном и бензофеноном [791], превращение карбоновых кислот в амины [792] и амиды [793], аномальная перегруппировка Бекмана [794—796], перегруппировка Фриса [797] и т. д. [798—801]. Обстоятельные обзоры по свойствам и применению ПФК составлены Попом и Мак Эвеном [802], а также Доком и Фридманом [803].

Известны каталитические свойства и других высокомолекулярных фосфорсодержащих соединений.

Описана, например, гидратация окиси этилена [804] и реакция 1,2-гликолей с карбонильными соединениями [805] под влиянием фосфорсодержащих ионитов, удаление серы из углеводородных дистиллятов при каталитическом воздействии фосфорно-титанового полиэфира [680, 806], гетерополимеризации сернистого газа с олефинами в присутствии полифосфата железа [807]. Стабилизирующее влияние, т. е. в сущности отрицательный катализ, оказывают полифосфаты натрия на виниловые полимеры [808] и на металлы [809—810]; здесь полифосфат является ингибитором коррозии.

ДОБАВКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Многочисленные высокомолекулярные соединения невыясненного строения, содержащие обычно фосфор и серу, нашли широкое применение в промышленности всех стран в качестве присадок, улучшающих свойства смазочных масел [692, 693]. В этом вопросе практика обогнала теорию, ибо в большинстве случаев не выяснены ни строение таких присадок, ни механизм их действия. Предложено также употребление для этих целей продуктов теломеризации диэтилфосфористой кислоты с тетрафторэтиленом [682], поливинилфосфата [811] и полифосфонитрилхлорида [611, 812, 813].

ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

Фосфорорганические полимеры (большей частью фосфаты целлюлозы, образующиеся при действии на ткани производных фосфорной кислоты, см. стр. 194), довольно широко используются в текстильной промышленности. Описано устранение сминаемости [511, 814] и усадки [815] тканей при их обработке смесью фосфорной кислоты с мочевиной [511], фосфонитрилхлоридом [814] и диаммонийфосфатом [815]. Кроме того, диаммонийфосфат придает тканям не только огнестойкость, о чем было сказано выше (стр. 254), но также водостойкость и антисептические свойства [816].

Продукты неполной этерификации морфолиновой соли фосфорной кислоты и лаурилового спирта улучшают свойства ацетатного шелка [817]. Имеются сведения, что триполифосфат натрия с успехом может быть применен для обесклеивания шелка-сырца [818]. Продукты поликонденсации тетраметилолфосфонийхлорида придают тканям не только огнестойкость, но и противогнилостные свойства [631, 633]. Известно применение в текстильной промышленности смол полиэфирного строения, полученных взаимодействием фосфорной кислоты и полиэтиленоксидов, в качестве замасливателей, эмульгаторов и т. д. [819]. Запатентовано применение в качестве гидравлических жидкостей продуктов реакции диаллилфосфита натрия с льняным маслом [820] и некоторых эфиров полифосфонитрила [611]. Предложено использование в полиграфической промышленности продуктов переэтерификации диэтилэтилфосфината неполными глицеридами [569].

Описано получение эластичных и теплостойких полимеров при обработке полифосфатов растворами соединений, содержащих изотиурониевые группы [821, 822].

Полезным оказалось введение атомов фосфора в каучуки и высокомолекулярные кремнийорганические соединения. Например, применяя реакцию арилдихлорфосфинов с различными каучуками, можно придавать последним бóльшую стойкость к растворителям и маслам [532—534]. При взаимодействии фосфонитрилхлорида или хлорангидридов диалкиламидофосфористых и фосфорных кислот с жидкими полисилоксанами последние превращаются в эластичные гели, которые затем перерабатываются в каучуки [823]. Обработка небольшими количествами арилфосфинистых, арилфосфиновых кислот или фенилдихлорфосфата кремнийорганических полимеров сообщает последним повышенную термостойкость и эластичность при низких температурах [824—826]. Также улучшают термостойкость полимеров добавки эфиров полифосфонитрила [613, 827] или продуктов взаимодействия полифосфонитрилхлорида с мочевиной и дихлоранилином [618]. Описано применение фосфонитрилхлорида как связующего для абразивных кругов [828] и полукерамических изделий [829]. Некоторые эфиры полифосфонитрила являются инсектицидами [830]. Недавно был описан оригинальный и в некоторых случаях весьма удобный способ окраски некоторых синтетических волокон (найлона, терилена и т. д.) при помощи покрытий из предварительно окрашенных в желаемый цвет форильных смол. Вследствие хорошей адгезии этих смол к волокнам последние окрашиваются в цвет покрытия, после чего смолу отмывают или удаляют другими способами [831]. Имеются сообщения, что ведутся усиленные исследования многих гетероцепных полимеров, особенно полимеров, содержащих в главной цепи атомы фосфора и бора, а также фосфора и азота, с целью их использования в тех областях техники, где требуется высокая теплостойкость, например в скоростной авиации [832—834].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Плец. Органические соединения фосфора. М., Оборонгиз, 1940.
2. G. M. Kosolapoff. Organophosphorus compounds. New York, 1950.
3. Справочник химика, т. II. Л.— М., Госхимиздат, 1951.
4. В. М. Плец. ЖОХ, 6, 1198 (1936).
5. E. N. Walsh, T. M. Beck, W. H. Woodstock. J. Am. Chem. Soc., 77, 929 (1955).
6. R. D. Stainer. Ам. пат. 2686803, 2693482; Ch. A., 49, 11000, 13287 (1955).
7. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь. Авт. свид. № 116882; Бюлл. изобр., № 12, 28 (1958); Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2142.
8. K. Schimmelschmidt, W. Denk. Пат. ФРГ, 1023033; РЖХим., 1960, реф. 2082.
9. J. E. Marsh, J. A. Gardner. J. Chem. Soc., 65, 35 (1894).
10. A. K. Harnist. Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Äthylenkörper. Dissertation. Strassburg, 1910.
11. F. Bülle. Über die Addition von Phosphorpentachlorid an Inden. Dissertation. Berlin — Wilmersdorf, 1912.
12. E. Bergmann, A. Bondi. Ber., 63, 1158 (1930).
13. E. Bergmann, A. Bondi. Ber., 64, 1455 (1931).
14. E. Bergmann, A. Bondi. Ber., 66, 278 (1933).
15. E. Bergmann, A. Bondi. Ber., 66, 286 (1933).
16. G. M. Kosolapoff, W. F. Huber. J. Am. Chem. Soc., 68, 2540 (1946).
17. J. B. Conant, B. B. Coin. J. Am. Chem. Soc., 44, 2530 (1922).
18. J. B. Conant, A. D. Macdonald, A. B. Mc Kinney. J. Am. Chem. Soc., 43, 1928 (1921).
19. М. И. Кабачник. Усп. хим., 16, 403 (1947).
20. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева. ДАН СССР, 75, 219 (1950).
21. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 39.
22. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 185.
23. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 540.
24. Е. С. Шепелева. Диссертация. Москва, 1952.
25. J. B. Conant. J. Am. Chem. Soc., 39, 2679 (1917).
26. J. B. Conant, A. H. Bump, H. S. Holt. J. Am. Chem. Soc., 43, 1677 (1921).
27. A. Michaelis, A. Fleming. Ber., 34, 1297 (1901).
28. L. N. Gamilton. Ам. пат. 2365466; Ch. A., 39, 4619 (1945).
29. Л. Н. Парфентьев, М. Х. Шафиев. Труды Узбекского гос. ун-та, 15, 87 (1939).
30. A. Michaelis. Ber., 17, 1273 (1884); 18, 898 (1885).
31. L. R. Drake, C. S. Marvel. J. Org. Chem., 2, 387 (1937).
32. L. Anschütz, E. Klein, G. Cermak. Ber., 77 B, 726 (1944).
33. Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер, Л. З. Соборовский. ЖОХ, 24, 380 (1954).
34. J. A. Gardner, G. B. Cockburn. J. Chem. Soc., 71, 1157 (1897); 73, 704 (1898).
35. K. Schimmelschmidt, W. Denk. Пат. ФРГ 1020019; РЖХим., 1959, реф. 39595; пат. ФРГ 1023034 (1956).
36. М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь. Изв. АН СССР, ОХН, 000.
37. W. H. Woodstock. Ам. пат. 2471472; Ch. A., 43, 7499 (1949).
38. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 610.
39. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 796.
40. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 799.

41. К. Н. Анисимов. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 803.
42. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 23.
43. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 923.
44. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 927.
45. W. H. Woodstock, E. N. Walsh. Ам. пат. 2685602; Ch. A., 49, 10358 (1955).
46. E. N. Walsh. Ам. пат. 2685603; Ch. A., 49, 10358 (1955).
47. J. P. Clay. J. Org. Chem., 16, 892 (1951).
48. A. M. Kinnear, E. A. Perren. J. Chem. Soc., 1952, 3437.
49. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин. Авт. свид. 117901; Бюлл. изобр. № 3, 14 (1959).
50. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, М. А. Энглин. ДАН СССР, 67, 293 (1949).
51. J. O. Clayton, W. L. Jensen. J. Am. Chem. Soc., 70, 3880 (1948).
52. Б. А. Вовси, Ю. А. Шаранин, А. А. Петров, Л. К. Маслий, Т. В. Яковлев. Научные доклады Высшей школы. Химия и химическая технология, 1958, 335.
53. L. A. Gamilton, N. J. Pitman. Ам. пат. 2382309; Off. Gaz., 577, N 2, 465 (1945).
54. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 665.
55. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 834.
56. H. W. Coover. Ам. пат. 2642413; Ch. A., 47, 9057 (1953).
57. J. B. Dickey, H. W. Coover. Ам. пат. 2666750. Ch. A., 48, 10380 (1954).
58. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 19.
59. H. Z. Lecher, E. Kuh. Ам. пат. 2654738; Ch. A., 48, 10053 (1954).
60. H. W. Coover, J. B. Dickey. Ам. пат. 2725371; Ch. A., 50, 11054 (1956)
61. H. W. Coover, N. H. Shearer. Ам. пат. 2856390; Ch. A., 53, 5131 (1959).
62. J. N. Short. Ам. пат. 2818406; Ch. A., 52, 6407 (1958).
63. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 240.
64. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 425.
65. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 432.
66. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 669.
67. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 823.
68. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 827.
69. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 999.
70. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1003.
71. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1006.
72. К. Н. Анисимов, А. Н. Несмеянов. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 16.
73. G. M. Kosolapoff. Ам. пат. 2389576; Ch. A., 40, 1536 (1946).
74. А. Н. Пудовик, Д. Х. Ярмухаметова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 636.
75. М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 233.
76. A. H. Foord-Moore, J. H. Williams. J. Chem. Soc., 1947, 1465.
77. G. M. Kosolapoff. J. Am. Chem. Soc., 70, 1971 (1948).
78. G. M. Kosolapoff, J. F. Mc Cullough. J. Am. Chem. Soc., 73, 855 (1951).
79. А. Н. Пудовик, Г. М. Денисова. Сборник статей по общей химии, т. 1. Изд-во АН СССР, 1953, стр. 338.
80. В. С. Абрамов. Г. А. Карп. ЖОХ, 24, 1823 (1954).
81. В. С. Абрамов, А. П. Рехман. ЖОХ, 26, 163 (1956).
82. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина. ЖОХ, 26, 2014 (1956).
83. М. Х. Шафиев. Труды Самаркандского пед. ин-та, 5, 29 (1947).
84. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев, Л. И. Мулер. ДАН СССР, 109, 98 (1956).
85. E. K. Fields. Ам. пат. 2579810; Zbl., 1953, 2995.
86. А. Е. Арбузов. Диссертация, СПб., 1905.
87. A. Michaelis, T. Becker. Ber., 30, 1003 (1897).
88. P. Nylen. Studien über organische Phosphorverbindungen. Upsala, 1930.

89. Л. Н. Парфентьев. Уч. зап. Казанского гос. ун-та, 1925, 75.
90. А. Е. Арбузов, А. И. Разумов. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 714.
91. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова. Изв. АН СССР, ОХН. 1950, 357.
92. G. M. Kosolapoff. J. Am. Chem. Soc., 73, 4040 (1951).
93. А. Н. Пудовик, К. А. Ковырзина. ЖОХ, 24, 307 (1954).
94. А. Н. Пудовик, М. М. Фролова. ЖОХ, 22, 2052 (1952).
95. А. Н. Пудовик. ЖОХ, 19, 1179 (1949).
96. А. Н. Пудовик, Б. А. Арбузов. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 522.
97. А. Н. Пудовик, И. В. Шергина. ЖОХ, 27, 2750 (1957).
98. А. Н. Пудовик, ЖОХ, 22, 109 (1952).
99. M. L. Ernsberger. Ам. пат. 2491920; Ch. A., 44, 2547 (1950).
100. J. B. Dickey, H. W. Coover. Ам. пат. 2559854; Ch. A., 45, 8810 (1951).
101. Г. Камай, В. А. Кухтин. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, № 16, 29 (1952).
102. H. W. Coover, M. A. Mc Call, J. B. Dickey. J. Am. Chem. Soc., 79, 1963 (1957).
103. А. Н. Пудовик. ЖОХ, 20, 92 (1950).
104. А. Е. Арбузов, А. А. Дунин. ЖРХО, 46, 295 (1914).
105. Г. Камай, В. А. Кухтин. ДАН СССР, 89, 309 (1953).
106. R. H. Wiley. Ам. пат. 2478441; Ch. A., 44, 2010 (1950).
107. А. Н. Пудовик, Д. Х. Ярмухаметова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 721.
108. А. Н. Пудовик, Ю. П. Китаев. ЖОХ, 22, 467 (1952).
109. А. Н. Пудовик, Г. Заметаева. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 932.
110. А. Н. Пудовик. Б. А. Арбузов. ЖОХ, 21, 382 (1951).
111. В. М. Зороастрова. Диссертация. Казань, 1945; А. Е. Арбузов. Избранные труды. Изд-во АН СССР, 1952 стр. 509.
112. М. Подладчиков. ЖРХО, 31, 30 (1899).
113. T. Milobendzki, A. Sachnowski. Chem. Polski, 15, 34 (1917).
114. Н. А. Чадаева, Г. Камай. ЖОХ, 20, 1487 (1950).
115. Г. Камай, Н. А. Чадаева. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, № 15, 32 (1951).
116. К. В. Никоноров. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, № 10, 39 (1946).
117. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, № 23, 174 (1957); Р. К. Валетдинов. Диссертация, Казань, 1958.
118. J. Hechenbleikner. Ам. пат. 2852551; Ch. A., 53, 4212 (1959).
119. R. C. Morris, J. L. Winkle. Ам. пат. 2728789; Zbl., 1957, 8357.
120. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник. ДАН СССР, 114, 541 (1957); Е. Л. Гефтер. Диссертация, Москва, 1954.
121. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко, З. С. Крайц, А. П. Боковой. ДАН СССР, 124, 1251 (1959).
122. Г. Камай, Е. И. Шугурова. ДАН СССР, 72, 301 (1950).
123. Е. И. Шугурова, Г. Камай. ЖОХ, 21, 658 (1951).
124. W. E. Craig, W. F. Hester. Ам. пат. 2495958; Ch. A., 44, 3202 (1950).
125. L. Henry. Ber., 8, 398 (1875).
126. E. D. Bergmann, D. Herrman. J. Am. Chem. Soc., 73, 4013 (1951).
122. J. Kennedy. Англ. пат. 778077; J. Appl. Chem., 9, i—52 (1959).
718. А. Н. Пудовик, Н. И. Хлюпина. ЖОХ, 26, 1672 (1956).
129. L. N. Whitehill, R. S. Barker. Ам. пат. 2394829; Ch. A., 40, 2454 (1946).
130. R. M. Reinhardt. J. Am. Chem. Soc., 74, 1093 (1952).
131. A. D. F. Toy, J. R. Costello. Ам. пат. 2754315; Ch. A., 51, 1244 (1957).
132. E. C. Britton, C. L. Moyle. Ам. пат. 2176416; Ch. A., 34, 1035 (1940).
133. E. C. Britton, C. L. Moyle. Ам. пат. 2275041; Ch. A., 36, 4135 (1942).
134. A. Covach, H. Jean, G. Garnier. Chim. Ind., 64, 287 (1950).
135. G. E. Walter и сотр. Ам. пат. 2574516, 2574517; Ch. A., 46, 9579, 9580 (1952); Zbl., 1953, 4116.
136. G. L. Martin Co. Англ. пат. 688372; Zbl., 1956, 2056.
137. G. L. Martin Co. Англ. пат. 699951; Zbl., 1956, 5688.
138. G. M. Steinberg. J. Org. Chem., 15, 637 (1950).
139. Е. В. Кузнецов, Р. К. Валетдинов. ЖОХ, 29, 2017 (1959).
140. Ю. С. Залькинд, Е. Г. Дмитриева. Авт. свид. № 40348; Вестник комитета по изобретательству, № 12, 107 (1934).
141. Англ. пат. 737431; Ch. A., 50, 7410 (1956).
142. D. C. Ayres, H. N. Rydon. J. Chem. Soc., 1957, 1109.
143. C. B. Scott. J. Org. Chem., 22, 1118 (1957).
144. K. Dimroth, R. Ploch. Chem. Ber., 90, 801 (1957).
145. Chem. Eng. News, 28, 3452 (1950).
146. В. М. Плец. ЖОХ, 8, 1296 (1938).
147. V. Tichy. Chem. Zvesti, 9, 232 (1955).

148. J. Cavalier. Bull. soc. chim. France, 13, 885 (1895).
149. J. Cavalier. C. r., 122, 69 (1895).
150. O. Bailly. Bull. Soc. Chim. France, [4], 31, 848 (1922).
151. J. Cavalier. Bull. Soc. Chim. France, [3], 19, 883 (1898).
152. C. Oeser. Ann., 131, 280 (1864).
153. C. F. Boehringer, u. Sohne. Нем. пат. 98522; Zbl., 1898, II, 950.
154. K. Langheld. Ber., 43, 1857 (1910).
155. P. Karrer, H. Bendas. Helv. Chim. Acta, 19, 98 (1936).
156. R. W. Upson. Ам. пат. 2557805; Ch. A., 45, 8298 (1951); J. Am. Chem. Soc., 75, 1763 (1953).
157. J. F. Allen, S. K. Reed, O. H. Johnson, N. J. Brunsvold. J. Am. Chem. Soc., 78, 3715 (1956).
158. W. Perkow, K. Ullerich, F. Meyer. Naturwis., 39, 353 (1952).
159. W. Perkow. Chem. Ber., 87, 755 (1954).
160. W. Perkow, R. W. Krocow, K. Knoevenagel. Chem. Ber., 88, 662 (1955).
161. A. R. Stiles. Ам. пат. 2685552; Ch. A., 48, 12365 (1954).
162. А. Н. Пудовик, Н. М. Лебедева. ДАН СССР, 101, 889 (1955).
163. А. Н. Пудовик. ДАН СССР, 105, 735 (1955).
164. А. Н. Пудовик. ЖОХ, 25, 2173 (1955).
165. А. Н. Пудовик, В. П. Аверьянова. ЖОХ, 26, 1426 (1956).
166. А. Н. Пудовик, Л. Г. Салехова. ЖОХ, 26, 1431 (1956).
167. А. Н. Пудовик. ЖОХ, 26, 2238 (1956).
168. А. Н. Пудовик, Л. Г. Биктимирова. ЖОХ, 27, 2104 (1957).
169. J. F. Allen, O. H. Johnson. J. Am. Chem. Soc., 77, 2871 (1955).
170. N. Kreutzkamp, H. Kayser. Naturwis., 42, 415 (1955).
171. M. S. Kharasch, J. S. Bengelsdorf. J. Org. Chem., 20, 1357 (1955).
172. J. S. Bengelsdorf. J. Org. Chem., 21, 475 (1956).
173. J. Kennedy, E. C. Lane, B. K. Robinson. J. Appl. Chem., 8, 459 (1958).
174. W. F. Bartel, B. H. Alexander, P. A. Giang, S. A. Hall. J. Am. Chem. Soc., 77, 2424 (1955).
175. W. Lorenz, A. Henglein, G. Schrader. J. Am. Chem. Soc., 77, 2554 (1955).
176. A. M. Mattson, J. T. Spillane, G. W. Pearce. J. Agr. Food Chem., 3, 319 (1955).
177. R. C. Morris, J. L. Winkle. Ам. пат. 2744128; Ch. A., 52, 1208 (1958).
178. А. Е. Арбузов, К. В. Никоноров. ЖОХ, 18, 2008 (1948).
179. R. C. Morris, V. W. Buls, S. A. Ballard. Ам. пат. 2577796; Ch. A., 46, 9581 (1952).
180. Г. Камай. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, № 10, 29 (1946).
181. Г. Камай. ДАН СССР, 55, 223 (1947).
182. Г. Камай, Л. П. Егорова. ЖОХ, 16, 1521 (1946).
183. D. Harman, A. R. Stiles. Ам. пат. 2601520; Ch. A., 46, 8417 (1952); Ам. пат. 2659714; Ch. A., 48, 12168 (1954).
184. A. D. F. Toy. J. Am. Chem. Soc., 70, 186 (1948).
185. A. D. F. Toy, L. V. Brown. Ind. Eng. Chem., 40, 2276 (1948).
186. A. D. F. Toy, R. S. Cooper. J. Am. Chem. Soc., 76, 2191 (1954).
187. J. Kennedy. Chem. a. Ind., 1956, 378.
188. A. J. Castro, W. E. Elwell. J. Am. Chem. Soc., 72, 2275 (1950).
189. E. C. Shokal, L. N. Whitehill. Англ. пат. 645222; Ch. A., 45, 4267 (1951).
190. В. С. Абрамов, Р. В. Дмитриева, А. С. Капустина. ЖОХ, 23, 257 (1953).
191. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина. ЖОХ, 24, 124 (1954).
192. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник. Авт. свид. 104285; Бюлл. изобр., № 9, 9 (1956).
193. А. И. Разумов, Н. Петров. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, № 10, 35 (1946).
194. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин, Н. П. Богоносцева. ЖОХ, 20, 1468 (1950).
195. А. Е. Арбузов, П. И. Алимов. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 530.
196. D. Harman, R. E. Thorpe. Ам. пат. 2614990; Ch. A., 47, 1379 (1953).
197. N. D. Dawson, A. Burger. J. Am. Chem. Soc., 74, 5312 (1952).
198. E. C. Ladd, M. P. Harvey. Ам. пат. 2597938; Ch. A., 47, 1182 (1953).
199. E. C. Ladd, M. P. Harvey. Ам. пат. 2631162; Ch. A., 48, 7048 (1954).
200. М. И. Кабачник, П. А. Российская. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 48.
201. В. С. Абрамов. ДАН СССР, 95, 991 (1954).
202. Г. Камай, В. А. Кухтин. ДАН СССР, 102, 283 (1955).
203. H. W. Coover, J. B. Dickey. Ам. пат. 2652416; Ch. A., 48, 10053 (1954).

204. R. L. Mc Connel, H. W. Coover. J. Am. Chem. Soc., 78, 4453 (1956)
205. H. J. Jacobson, R. G. Harvey, E. V. Jensen. J. Am. Chem. Soc., 77 6064 (1955).
206. М. И. Кабачник, П. А. Российская. Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 364.
207. Ф. Ф. Файзуллин, Н. А. Трифонов. Уч. зап. Казанского гос. ун-та, 112, кн. 4, 131, 139, 145 (1952).
208. А. М. Сладков. Диссертация. Москва, 1950; А. М. Сладков, Г. С. Петров. ЖОХ, 24, 450 (1954).
209. A. Michaelis, W. La-Coste. Ber., 18, 2109 (1885).
210. А. Е. Арбузов, Г. Х. Камай, Л. В. Нестеров. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, № 16, 17 (1952).
211. А. Е. Арбузов, Л. В. Нестеров. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 431.
212. А. И. Разумов, Н. Н. Банковская. ДАН СССР, 116, 241 (1957).
213. Реакции и методы исследования органических соединений кн. III. М., Госхимиздат, 1954, стр. 7—72.
214. Л. В. Нестеров. Диссертация. Казань, 1953.
215. Б. А. Арбузов, Б. П. Луговкин. ЖОХ, 21, 99 (1951).
216. Г. Камай. ЖОХ, 18, 443 (1948).
217. P. O. Tawney. Ам. пат. 2535172, 2535174; Ch. A., 45, 3408 (1951).
218. P. O. Tawney. Ам. пат. 2570503; Ch. A., 46, 3556 (1952).
219. А. Н. Пудовик, М. Г. Имаев. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 916.
220. А. Н. Пудовик. ДАН СССР, 80, 65 (1951).
221. А. Н. Пудовик, Г. М. Денисова. ЖОХ, 23, 263 (1953).
222. А. Н. Пудовик, О. Н. Гришина. ЖОХ, 23, 267 (1953).
223. А. Н. Пудовик, Н. Г. Полознова. ЖОХ, 25, 778 (1955).
224. P. O. Tawney. Ам. пат. 2535175; Ch. A., 45, 3409 (1951).
225. E. C. Ladd. Ам. пат. 2611784, 2622096; Ch. A., 47, 9355, 9344 (1953).
226. J. B. Dickey, H. W. Coover. Ам. пат. 2550651; Ch. A., 45, 8029 (1951).
227. А. Я. Якубович, Л. З. Соборовский, Л. И. Мулер, В. С. Фаермарк. ЖОХ, 28, 317 (1958).
228. Е. Л. Гефтер. ЖОХ, 28, 2500 (1958).
229. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова. Высокомолекулярные соединения, 1, 641 (1959).
230. Г. С. Колесников, Е. Ф. Родионова, Л. С. Федорова. Высокомолекулярные соединения, 1, 367 (1959).
231. Е. Л. Гефтер. Хим. наука и пром., 3, 544 (1958).
232. J. Kennedy, G. M. Meaburn. Chem. a. Ind., 1956, 930.
233. H. W. Coover, J. B. Dickey. Ам. пат. 2652416; Ch. A., 48, 10053 (1954).
234. W. H. Woodstock. Ам. пат. 2516168; Ch. A., 45, 639 (1951).
235. H. W. Coover, J. B. Dickey. Ам. пат. 2636027; Ch. A., 47, 11808 (1953).
236. J. B. Dickey, H. W. Coover. Ам. пат. 2721876; Ch. A., 50, 10123 (1956); Zbl., 1957, 808; Ам. пат. 2780616; Ch. A., 51, 7765 (1957).
237. А. Н. Пудовик, И. В. Коновалова. ЖОХ, 28, 1208 (1958).
238. F. Johnston. Англ. пат. 693742; Ch. A., 48, 10053 (1954).
239. A. R. Stiles, D. Harman. Ам. пат. 2711403; Zbl., 1956, 6810.
240. Г. Камай, В. А. Кухтин. ЖОХ, 28, 939 (1958).
241. L. A. R. Hall, C. N. Stephens. J. Am. Chem. Soc., 78, 2565 (1956).
242. Н. П. Богоносцева. Уч. зап. Казанск. гос. ун-та, 116, кн. 2, 71 (1956).
243. А. Н. Пудовик, Л. П. Щелкина, Л. А. Башилова. ЖОХ, 27, 2367 (1957).
244. C. J. Albisetti, M. J. Hogsed. Ам. пат. 2671106; Ch. A., 49, 2482 (1955).
245. Г. Камай, О. Н. Белороссова. Изв. АН СССР, ОХН, 1947. 191.
246. Голланд. пат. 69357; Ch. A., 47, 143 (1953).
247. Англ. пат. 660918; Ch. A., 46, 8145 (1952).
248. B. A. Ackerman, T. A. Jordan, D. Swern. J. Am. Chem. Soc., 78, 6025 (1956).
249. H. J. Jacobson, M. J. Griffin, S. Palis. J. Am. Chem. Soc., 79, 2608 (1957).
250. Г. Камай, В. А. Кухтин. ЖОХ, 24, 1855 (1954).
251. F. Johnston. Англ. пат. 695782; Ch. A., 48 10054 (1954).
252. А. Н. Пудовик. ЖОХ, 27, 2755 (1957).
253. D. C. Rowlands. Ам. пат. 2728791; РЖХим., 1958, реф. 2204.
254. П. И. Алимов, И. В. Чепланова. Изв. Казан. филиала АН СССР, сер. хим., № 4, 43 (1957).
255. Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды Первой конференции. Изд-во АН СССР, 1957, стр. 248.
256. А. В. Кухтин. ДАН СССР, 121, 466 (1958).
257. N. Kreutzkamp, H. Kayser. Ann., 609, 39 (1957).

258. А. Н. Пудовик, Л. Г. Биктимирова. ЖОХ, 28, 1496 (1958).
259. T. Yanagawa, S. Hashimoto, J. Furukawa. Цит. по РЖХим, 1958, реф. 61026.
260. E. Plueddermann. Ам. пат. 2612514; Zbl., 1955, 6848.
261. H. Tolkmith. Ам. пат. 2693483; Ch. A., 49, 9867 (1955).
262. A. Einhorn, C. Frey. Ber., 27, 2455 (1894).
263. G. M. Kosolapoff. Organophosphorus compounds. New York, 1950, p. 261.
264. C. L. Moyle. Ам. пат. 2552576; Ch. A., 45, 9080 (1951).
265. Г. Шрадер. Усп. хим., 22, 712 (1953).
266. С. С. Кукаленко, Н. Н. Мельников. ЖОХ, 28, 157 (1958).
267. E. K. Fields. J. Am. Chem. Soc., 78, 5821 (1956).
268. C. L. Moyle. Ам. пат. 2552575; Ch. A., 45, 9080 (1951).
269. Н. И. Ризположенский, М. А. Зверева. Изв. АН СССР, ОХН, 1959 358.
270. Г. Камай, Е. А. Герасимова. Труды КХТИ им. С. М. Кирова, № 23, 138 (1957).
271. J. L. Winkle, E. R. Bell, R. C. Morris. Ам. пат. 2712029; Ch. A., 51, 470 (1957).
272. A. F. Mc Kay, R. A. B. Bannard, R. O. Braun, R. L. Benness. J. Am. Chem. Soc., 76, 3546, (1954).
273. H. Reinhardt, D. Bianchi, D. Mölle. Chem. Ber., 90, 1656 (1957).
274. A. D. F. Toy, K. H. Rattenbury. Ам. пат. 2714100; Ch. A., 49, 14380 (1955).
275. D. Harman, A. R. Stiles. Ам. пат. 2632756; Ch. A., 48, 2760 (1954); Zbl., 1955, 5897.
276. K. C. Kennard, C. S. Hamilton. J. Am. Chem. Soc., 77, 1156 (1955).
277. J. Kennedy, K. G. Ficken. J. Appl. Chem. 8, 465 (1958).
278. W. J. Jones, W. C. Davies, S. T. Bowden, C. Edwards, W. E. Davis, L. H. Thoms. J. Chem. Soc., 1947, 1446.
279. L. Maier, D. Seiferth, F. G. A. Stone, E. G. Rochow. Z. Naturforsch., 12 b, 263 (1957); J. Am. Chem. Soc., 79, 5884 (1957).
280. H. Hartmann, C. Beermann, H. Crempik. Angew. Chem., 67, 233 (1955).
281. H. Hartmann, C. Beermann, H. Crempik. Z. anorg. allg. Chem., 287, 261 (1956).
282. D. E. Worral. J. Am. Chem. Soc., 52, 2933 (1930).
283. W. B. Mc Cormack. Ам. пат. 2663737; Ch. A., 49, 7601 (1955).
284. W. B. Mc Cormack. Ам. пат. 2663738; Ch. A., 49, 7602 (1955).
285. J. B. Conant, J. B. S. Bravermann, R. E. Hussey. J. Am. Chem. Soc., 45, 165 (1923).
286. A. Hofmann. Ann. Suppl., 1, 275 (1861).
287. W. J. Pope, C. S. Gibson. J. Chem. Soc., 101, 735 (1912).
288. J. Meisenheimer и сотр. Ann., 449, 213 (1926).
289. E. Rothstein, R. W. Saville, P. E. Horn. J. Chem. Soc., 1953, 3994.
290. Г. Камай, Л. А. Хисматулина. ЖОХ, 26, 3426 (1956).
291. F. Ramires, S. Dershowitz. J. Org. Chem., 22, 41 (1957).
292. M. M. Rauhut и сотр. J. Am. Chem. Soc., 81, 1103 (1959).
293. П. А. Российская, М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 509.
294. R. M. Caven. J. Chem. Soc., 81, 1368 (1902).
295. B. Holmsted. Acta physiolog. Scand., 25, Supplem. 90 (1951).
296. J. Walczynska. Roczn. Chem., 6, 110 (1926).
297. B. C. Saunders, G. J. Stacey, F. Wild, J. Wilding. J. Chem. Soc., 1948, 699.
298. W. Gerrard. J. Chem. Soc., 1940, 1464.
299. H. R. Gamrath. Ам. пат. 2750399; Ch. A., 51, 458 (1957).
300. М. Я. Крафт, В. В. Катышкина. ДАН СССР, 86, 725 (1952).
301. В. В. Катышкина, М. Я. Крафт. ЖОХ, 26, 3060 (1956).
302. В. В. Коршак, И. А. Грибова, М. А. Андреева. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 880.
302а. И. К. Рубцова, Р. Д. Жилина. ЖПХ, 32, 2604 (1959).
303. H. Zenftmann и сотр. Англ. пат. 644467, 651656; Ch. A., 45, 3862, 9081 (1951).
304. V. Auger, P. Dupuis. C. r., 146, 1151 (1908).
305. M. Guggenheim. Ам. пат. 1960184; Ch. A., 28, 4539 (1934).
306. E. C. Britton. Ам. пат. 2033918; Ch. A., 30, 2988 (1936).
307. M. Rapp. Ann., 224, 156 (1884).
308. K. W. Rosenmund, H. Vogt. Arch. Pharm., 281, 317 (1943).
309. R. Anschütz, G. D. Moore. Ann., 239, 314 (1887).
310. R. Anschütz, R. Anspach. Ann., 346, 312 (1906).

311. R. Anschütz, H. Mehring. Ann., 346, 300 (1906).
312. R. Anschütz, A. Robitsek. Ann., 346, 323 (1906).
313. R. Anschütz, A. Robitsek, F. Schmitz. Ann., 346, 330 (1906).
314. R. Anschütz, E. Schroeder, E. Weber, R. Anspach. Ann., 346, 341 (1906).
315. G. Discalzo. Gaz. Chim. Ital., 15, 278 (1885).
316. S. L. Bass. Ам. пат. 2071017; Zbl., 1937, I, 4848.
317. E. C. Britton, S. L. Bass. Ам. пат. 2117290; Zbl., 1938, II, 1312.
318. E. C. Britton, S. L. Bass. Ам. пат. 2117291; Zbl., 1938, II, 1312.
319. P. Kunz. Ber., 27, 2559 (1894).
320. R. Wolfenstein. Ber., 20, 1966 (1887).
321. F. Guichard. Ber., 32, 1572 (1899).
322. R. B. Fox. J. Am. Chem. Soc., 72, 4147 (1950).
323. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, S. Weinhouse. J. Org. Chem., 14, 429 (1949).
324. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин. ДАН СССР, 116, 236, (1957).
325. О. Ю. Охлобыстин, Л. И. Захаркин. Изв. АН СССР, ОХН, 1958. 1006.
326. A. Sacco. Atti Acad. Naz. Lincei, 11, 101 (1951).
327. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург, С. П. Макаров. ДАН СССР, 71, 303 (1950).
328. А. Я. Якубович, В. А. Гинсбург. ЖОХ, 22, 1534 (1952).
329. M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry. J. Am. Chem. Soc., 67, 1864 (1945).
330. В. А. Гинсбург, А. Я. Якубович. ЖОХ, 28, 728 (1958).
331. В. А. Гинсбург, Н. Ф. Привезенцева. ЖОХ, 28, 736 (1958).
332. C. Walling. Ам. пат. 2437796; Ch. A., 42, 4199 (1948).
333. И. П. Комков, С. З. Ивин, К. В. Караванов. ЖОХ, 28, 2963 (1958).
334. А. И. Разумов, О. А. Мухачева, Сим-До-Хен. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 894.
335. A. Michaelis. Ann., 181, 265 (1876).
336. A. Michaelis. Ann., 293, 193 (1896).
337. A. Michaelis. Ann., 294, 1 (1896).
338. А. Е. Арбузов. ЖРХО, 42, 398 (1910).
339. H. Lecoq. Bull. Soc. Chim. Belg., 42, 199 (1933).
340. J. Lindner, W. Wirth, B. Zaunbauer. Monatshefte f. Chem., 70, 1 (1937).
341. Г. Камай. ЖОХ, 2, 524 (1932).
342. W. T. Dye. J. Am. Chem. Soc., 70, 2595 (1948).
343. B. Buchner, L. B. Lockhart. J. Am. Chem. Soc., 73, 755 (1951).
344. Е. Л. Гефтер. Авт. свид. № 107266. Бюлл. изобр., № 6, 25 (1957).
345. Е. Л. Гефтер. ЖОХ, 28, 1338 (1958).
346. Г. Камай. ЖОХ, 4, 192 (1934).
347. A. Schenk, A. Michaelis. Ber., 21, 1497 (1888).
348. P. Melchiker. Ber., 31, 2915 (1898).
349. H. H. Hatt. J. Chem. Soc., 1933, 776.
350. J. Lindner, M. Strecker. Monatshefte f. Chem., 53, 274 (1929).
351. М. И. Кабачник, П. А. Российская. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 515.
352. Л. З. Соборовский, Ю. М. Зиновьев. ЖОХ, 24, 516 (1954).
353. W. Fossek. Monatshefte f. Chem., 7, 20 (1886).
354. J. Weller. Ber., 21, 1492 (1888).
355. E. Zeibnitz, K. Naumann. Chem. Techn., 3, 5 (1951).
356. H. Schnell. Angew. Chem., 68, 633 (1956).
357. А. Е. Чичибабин. Основные начала органической химии, т. 1. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
358. А. И. Луцьяк. ЖРХО, 36, 301 (1904).
359. H. Pauly, W. Schans. Ber., 56, 979 (1923).
360. J. E. Johnson, D. R. Mussel. Ам. пат. 2538725; Ch. A., 45, 4412 (1951).
361. R. P. Perkins, F. Bryner. Пат. ФРГ 905977; Zbl., 1954, 5410.
362. А. Дианин. ЖРХО, 23, 488 (1891).
363. A. Russanow. Ber., 22, 1943 (1889).
364. Th. Zinke. Ann., 363, 246 (1908).
365. A. Michaelis. Ann., 315, 92, 97 (1901).
366. P. W. Morgan, B. C. Herr. J. Am. Chem. Soc., 74, 4526 (1952).
367. Б. А. Жубанов. Диссертация. Москва, 1953.
368. Г. С. Колесников, В. В. Коршак, Б. А. Жубанов. Тезисы докладов IX конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений. Москва, 1956, стр. 12.
369. G. S. Forbes, H. H. Anderson. J. Am. Chem. Soc., 62, 761 (1940).
370. H. H. Anderson. J. Am. Chem. Soc., 64, 1757 (1942).

371. G. S. Forbes, H. H. Anderson. J. Am. Chem. Soc., 65, 2271 (1943).
372. A. C. Haven. J. Am. Chem. Soc., 78, 842 (1956).
373. A. Hofmann. J. Am. Chem. Soc., 43, 1684 (1921).
374. A. Hofmann. J. Am. Chem. Soc., 52, 2995 (1930).
375. W. A. Reeves, F. F. Flin, J. D. Guthrie. J. Am. Chem. Soc., 77, 3923 (1955).
376. H. S. Bloch. Ам. пат. 2570512; Ch. A., 46, 3555 (1952).
377. D. H. Chadwick. Ам. пат. 2582817; Ch. A., 46, 7581 (1952).
378. А. Е. Арбузов, П. И. Раков. Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 237.
379. А. Е. Арбузов, Н. А. Разумова. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 187.
380. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 194.
381. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 779.
382. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 536.
383. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 208.
384. А. Е. Арбузов, М. М. Азановская. Изв. АН СССР, ОХН, 1949, 473.
385. H. G. Cock, H. Mc Combie, B. C. Saunders. J. Chem. Soc., 1945, 873.
386. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова. Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 617.
387. O. Foss. Acta chem. scand., 1, 8 (1947).
388. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова. ДАН СССР, 83, 79 (1952).
389. R. W. Yohng. J. Am. Chem. Soc., 75, 4620 (1953).
390. А. Е. Арбузов, М. М. Азановская. Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 544.
391. А. Е. Арбузов, Ф. Г. Валитова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 801.
392. W. Gerrard. J. Chem. Soc., 1944, 85.
393. F. R. Atherton, H. T. Howard, A. R. Todd. J. Chem. Soc., 1948, 1106.
394. А. Е. Арбузов. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 226.
395. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 770.
396. H. J. Lucas, F. W. Mitchell, C. N. Scully. J. Am. Chem. Soc., 72, 5491 (1950).
397. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 789.
398. П. А. Российская, М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, 1947 509.
399. A. F. Mc Kay, R. O. Braun, G. R. Vavasour. J. Am. Chem. Soc., 74, 5540 (1952).
400. R. A. B. Bannard, J. R. Gilpin, G. R. Vavasour, A. F. Mc Kay. Can. J. Chem., 31, 976 (1953).
401. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитиков. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 631.
402. Б. А. Арбузов, М. К. Сайкина, В. М. Зороастрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1046.
403. Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, О. Н. Федотова, Г. М. Винокурова, З. Г. Шишова. ДАН СССР, 91, 817 (1953).
404. А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, 453.
405. Б. А. Арбузов, К. В. Никоноров, З. Г. Шишова. Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 823.
406. H. R. Gamrath, R. E. Hatton. Ам. пат. 2661366; Zbl., 1956, 8487.
407. T. Yamasaki, T. Sato. Zbl., 1956, 7530.
408. А. Е. Арбузов, Н. А. Разумова. ДАН СССР, 97, 445 (1954).
409. A. D. F. Toy. Ам. пат. 2382622; Ch. A., 40, 604 (1946).
410. М. А. Соколовский, П. М. Завлин. Авт. свид. №№ 116878, 119180, 121442; Бюлл. изобр., № 12, 28 (1958); № 8, 10 (1959); № 15, 24 (1959).
411. Н. П. Гречкин. Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 538.
412. M. Goering, K. Niedenzu. Chem. Ber., 89, 768 (1956).
413. G. M. Kosolapoff. Organophosphorus compounds. New York, 1950, p. 310.
414. Там же, стр. 311.
415. Там же, стр. 312.
416. J. Heyna, W. Noll. Пат. ФРГ 854651; Zbl., 1953, 4452.
417. R. P. Parker, D. R. Seeger, E. Kuh. Ам. пат. 2606901; Ch. A., 47, 5424 (1953).
418. G. M. Kosolapoff. Organophosphorus compounds. New York, 1950, p. 315.
419. Там же, стр. 314.

420. H. Bestian. Ann., 566, 210 (1950).
421. M. Semonsky, A. Cerny. Chem. Listy, 47, 469 (1953).
422. R. P. Parker, D. R. Seeger, E. Kuh. Ам. пат. 2606900; Ch. A., 47, 5424 (1953).
423. К. А. Корнев, Л. Д. Проценко. Укр. хим. ж., 22, 782 (1956).
424. R. P. Parker, D. R. Seeger, E. Kuh. Ам. пат. 2606902; Ch. A., 47, 5424 (1953).
425. R. Klement, O. Koch. Chem. Ber., 87, 333 (1954).
426. L. F. Audrieth, A. D. F. Toy. J. Am. Chem. Soc., 64, 1553 (1942).
427. G. M. Kosolapoff. Organophosphorus compounds. New York, 1950, p. 313.
428. A. Abbey. Англ. пат. 673877; Specifications of Inventions 5739 (1949).
429. C. L. Moyle. Ам. пат. 2552577; Ch. A., 45, 9080 (1951).
430. E. Kuh, D. R. Seeger. Ам. пат. 2670347; Ch. A., 49, 2481 (1955).
431. A. C. Buck, J. D. Bartleson, H. P. Lankelma. J. Am. Chem. Soc., 70, 744 (1948).
432. G. Wise, H. P. Lankelma. J. Am. Chem. Soc., 74, 529 (1952).
433. R. Rätz. J. Am. Chem. Soc., 77, 4170 (1955).
434. G. M. Kosolapoff. Organophosphorus compounds. New York, 1950, p. 316.
435. Там же, стр. 317.
436. D. C. Morrison. J. Am. Chem. Soc., 73, 5896 (1951).
437. М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 219.
438. А. Разумов, О. Мухачева. ЖОХ, 26, 1436 (1956).
439. W. Jones, W. Davies, W. Dyke. J. phys. Chem., 37, 583 (1933).
440. G. M. Kosolapoff, R. Watson. J. Am. Chem. Soc., 73, 4101 (1951).
441. М. И. Кабачник, Е. С. Шепелева. Изв. АН СССР, ОХН, 1953, 862.
442. D. E. Warren. Plastics. Chicago, 7, № 1, 39, 71 (1947).
443. A. D. F. Toy. Chem. Eng. News, 25, № 28, 2030 (1947).
444. A. D. F. Toy. Mod. Plastics, 24, № 12, 226 (1947).
445. P. D. Bartlett, R. Altschul. J. Am. Chem. Soc., 67, 816 (1945).
446. W. F. Bruksch, L. H. Howland. Ам. пат. 2583356; Ch. A. 46. 3800 (1952).
447. H. W. Coover, J. B. Dickey. Ам. пат. 2636027; Ch. A., 47, 11808 (1953).
448. A. D. F. Toy. Ам. пат. 2485677; Ch. A., 44, 2284 (1950).
449. A. D. F. Toy. Ам. пат. 2497637; Ch. A., 44, 4287 (1950).
450. A. D. F. Toy. Ам. пат. 2497638; Ch. A., 44, 4287 (1950).
451. A. D. F. Toy. Ам. пат 2538810; Ch. A., 45, 3654 (1951).
452. A. D. F. Toy, L. Brown. Ам. пат. 2586884; Ch. A., 46, 4278 (1952).
453. A. D. F. Toy, L. Brown. Ам. пат. 2586885; Ch. A., 46, 5888 (1952).
454. T. C. Baker. Ам. пат. 2680105; Ch. A., 48, 11110 (1954).
455. Chem. Week, 77, № 12 (part II), 355 (1955).
456. J. G. Frick, J. W. Weaver, R. L. Arceneaux, M. F. Stanbury. J. Polymer. Sci., 20, № 95, 307 (1956).
457. А. А. Берлин, А. М. Сладков. Высокомолекулярные соединения, № 12, 63 (1952).
458. Ш. А. Карапетян. Природа, 46, № 8, 65 (1957).
459. Р. Х. Фрейдлина, Е. И. Васильева. Хим. наука и пром., 2, № 1, 2 (1957).
460. Д. А. Кардашев. Высокомолекулярные соединения, № 5, 9 (1948).
461. Д. А. Кардашев, Н. С. Лезнов, В. П. Нуждина. Хим. пром., № 2, 5 (1945).
462. М. М. Котон, П. А. Муляр, Н. М. Каменецкая. ЖПХ, 29, 311 (1956).
463. В. П. Голендеев. Уч. зап. Сталинградского гос. пед. ин-та, № 1, 128 (1948).
464. Методы высокомолекулярной органической химии, том 1. В. В. Коршак. «Общие методы синтеза высокомолекулярных соединений». М., 1953.
465. В. В. Коршак. Химия высокомолекулярных соединений. М.— Л., 1950. Изд-во АН СССР.
466. R. W. Lindsey. Ам. пат. 2439214; Ch. A., 42, 4795 (1948).
467. H. W. Coover, J. B. Dickey. Ам. пат. 2743261; РЖХим, 1958, реф. 62874.
468. C. S. Marvel, J. C. Wright. J. Polymer Sci., 8, 255 (1952).
469. Е. Л. Гефтер, А. Б. Пашков, Е. И. Люстгартен. Хим. наука и пром., 3, 825 (1958).
470. C. L. Arcus, R. J. S. Matthews. J. Chem. Soc., 1956, 4607.
471. E. C. Britton, H. B. Marshall, W. J. Le Fevre. Ам. пат. 2186360; Ch. A., 34, 3405 (1940).
472. J. W. Haworth. Англ. пат. 675783; Ch. A., 46, 11778 (1952).
473. Г. Камай, В. А. Кухтин. ЖОХ, 25, 1932 (1955).
474. A. D. F. Toy, K. H. Rattenbury. Ам. пат. 2735789; Ch. A., 50, 9034 (1956).

475. Chem. Week, 79, № 24, 46 (1956).
476. R. Hart. Ind. chim. belge, 21, 1053, 1193, 1309 (1956); 22, 39 (1957).
477. M. Имото. J. Soc. org. Synt. chem., Japan, 14, 10 (1956); Химия и технология полимеров, № 2, 119 (1957).
478. F. Eirich, H. Mark. J. Coll. Sci., 11, 748 (1956).
479. E. H. Immergut, H. Mark. Makromol. Chem., 18-19, 322 (1956).
480. G. Natta и сотр. Angew. Chem., 68, 393 (1956); Chim. e Ind. 38, 751 (1956); 39, 275 (1957) и др.; Химия и технология полимеров, № 5, 139 (1957).
481. А. Н. Праведников, Ю. С. Липатов. Методы получения и свойства привитых и блок-полимеров. Москва. 1958.
482. G. Natta и сотр. Chim. e Ind., 40, 813 (1958).
483. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина. ЖАХ, 11, 578 (1956).
484. И. П. Лосев, Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина. Авт. свид. № 118207; Бюлл. изобр., № 4, 37 (1959).
485. E. N. Walsh, T. M. Beck, A. D. F. Toy. J. Am. Chem. Soc., 78, 4455 (1956).
486. G. M. Kosolapoff. Ам. пат. 2495108; Ch. A., 44, 7091 (1950).
487. D. E. Kvalnes, N. O. Brace. Ам. пат. 2691567; Ch. A., 49, 2090 (1955).
488. Асида. Цитировано по РЖХим., 1956, реф. 76357.
489. V. Motozato and others. J. Chem. Soc. Japan (J. Chem. Sect.), 59, 479 (1956).
490. G. C. Daul, J. D. Reid, R. M. Reinhardt. Ind. Eng. Chem., 46, 1042 (1954).
491. I. Jones. Brit. plastics, 16, 77 (1944).
492. A. Katchalski, H. Eisenberg. Nature, 166, 267 (1950).
493. R. E. Ferrel, H. S. Olkott, H. Fraenkel-Conrat. J. Am. Chem. Soc., 70, 2101 (1948).
494. G. C. Daul, J. D. Reid. Ам. пат. 2609360; Ch. A., 47, 920 (1953).
495. R. Lohmar, J. W. Sloan, C. E. Rist. J. Am. Chem. Soc., 72, 5717 (1950).
496. H. Vogel. Ber., 72, 2052 (1939).
497. P. Karrer, H. Koenig, E. Usteri. Helv. Chim. Acta, 26, 1296 (1943)
498. H. K. Barrenscheen, J. Pany. Biochem. Z., 219, 364 (1930).
499. J. Kerb. Biochem. Z., 100, 3 (1919).
500. H. Pringsheim, K. Goldstein. Ber., 56, 1520 (1923).
501. P. Koets. Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 38, 63 (1935).
502. P. Koets, H. R. Kruyt. Colloid. Beihefte, 47, 100 (1937); Ch. A. 32, 1543. (1938).
503. А. Б. Фостер, У. Дж. Оверенд. Усп. хим., 27, 891 (1958).
504. R. W. Little. Flameproofing textile fabrics. New York, 1947.
505. C. H. Muendel, W. A. Selke. Ind. Eng. Chem., 47, 374 (1955).
506. J. D. Reid, L. W. Mazzeno. Ind. Eng. Chem., 41, 2828 (1949).
507. J. D. Guthrie. Ind. Eng. Chem., 44, 2187 (1952).
508. J. D. Reid, L. W. Mazzeno, E. M. Buras. Ind. Eng. Chem., 41, 2831 (1949).
509. A. C. Nuessle, F. M. Ford, W. P. Hall, H. L. Lippert. Textile Res. J., 26, 32 (1956).
510. J. F. Jurgens, J. D. Reid, J. D. Guthrie. Textile Res. J., 18, 42 (1948).
511. R. S. Babiarz, W. P. Hall. Канадск. пат. 517317; РЖХим., 1957, реф. 55640.
512. M. Orzel. Польск. пат. 35682; РЖХим., 1957, реф. 45849.
513. M. Orzel, L. Wierzbowska. Цит. по РЖХим., 1957, реф. 55604.
514. C. S. Marvel, B. R. Bluestein. J. Polymer. Sci., 6, 351 (1951).
515. R. F. Schwenker, E. Pascu. Ind. Eng. Chem., 50, 91 (1958).
516. G. C. Daul, J. D. Reid. Ам. пат. 2583549; Zbl., 1954, 2496; Ам. пат. 2592544; Ch. A., 46, 7768 (1952).
517. Австрал. пат. 164917; РЖХим., 1956, реф. 59784.
518. T. Kressman, F. Tye. Англ. пат. 726925; Zbl., 1956, 4578.
519. M. Baer. Ам. пат. 2750351; РЖХим., 1958, реф. 41604.
520. W. Fossek. Monatsh. f. Chem., 5, 121, 627 (1884); 7, 20 (1886).
521. R. W. Upson. Ам. пат. 2599501; Ch. A., 46, 8416 (1952).
522. C. S. Marvel, J. C. Wright. J. Polymer. Sci., 8, 495 (1952).
523. S. Yolles. Ам. пат. 2829137; Ch. A., 52, 13606 (1958).
524. J. Schubert. Ann. Rev. Phys. chem. 5, 413 (1954).
525. W. Wood. Пат. ФРГ 930415; РЖХим., 1956, реф. 66676.
526. T. Kressman, F. Tye. Англ. пат. 726918; Zbl., 1956, 4291; пат. ФРГ 947206; РЖХим., 1957, реф. 64829.
527. А. Б. Пашков, М. А. Соколинский, В. С. Титов, М. И. Иткина, Е. Л. Гефтер. Авт. свид. 113041; Бюлл. изобр., № 5, 100 (1958).
528. J. Kennedy, R. V. Davies. Chem. a. Ind., 1956, 378.

529. M. E. Cupery. Ам. пат. 2692876; Ch. A., 49, 2119 (1955).
530. M. E. Cupery. Ам. пат. 2723971; Zbl., 1957, 1306.
531. E. C. Shokal. Ам. пат. 2732367; РЖХим., 1958, реф. 3110.
532. G. D. Martin. Ам. пат. 2375572; Ch. A., 40, 6875 (1946).
533. G. D. Martin. Ам. пат. 2382497; Ch. A., 39, 5548 (1945).
534. G. D. Martin. Ам. пат. 2387521; Ch. A., 40, 5595 (1946).
535. W. H. Smyers, D. W. Joung. Ам. пат. 2494592; Ch. A., 44, 3741 (1950).
536. E. C. Hughes, H. E. Alford, J. D. Barteson. Ам. пат. 2695271; РЖХим., 1956, реф. 51993.
537. J. M. Musselman. Канадск. пат. 511892; РЖХим., 1956, реф. 79158.
538. S. A. Miller, M. Kaufman. Англ. пат. 706577; Specifications of Inventions, 6066 (1954).
539. Chem. Eng. News, 35, № 37, 6 (1957).
540. Англ. пат. 720566; РЖХим., 1958, реф. 13014.
541. B. W. Lew. Ам. пат. 2726177; Ch. A., 50, 5330 (1956).
542. Е. Л. Гефтер, Л. А. Родивилова. Авт. свид. 114022; Бюлл. изобр., № 7, 48 (1958); Пластические массы, № 2, 35 (1959).
543. D. E. Kvalnes, N. O. Brace. Ам. пат. 2691566; Ch. A., 49, 2090 (1955).
544. W. B. Mc Cormack. Ам. пат. 2671077; Ch. A., 48, 6737 (1954).
545. W. B. Mc Cormack. Ам. пат. 2671079; Ch. A., 48, 6738 (1954).
546. G. M. Kosolapoff. J. Am. Chem. Soc., 77, 6658 (1955).
547. N. V. Stamicarbon. Голландск. пат. 75705; Ch. A., 49, 7154 (1955).
548. В. В. Коршак, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 618.
549. R. Tunteler. Plastica, 6, 156 (1953).
550. H. Zenftman, H. R. Wright. Brit. Plastics, 25, 374 (1952).
551. H. R. Wright, H. Zenftman. Angew. Chem., 64, 285 (1952).
552. H. Zenftman. Англ. пат. 679834; Ch. A., 47, 12422 (1953).
553. W. E. Cass. Ам. пат. 2616873; Ch. A., 47, 1977 (1953).
554. H. Zenftman, A. Mc Lean. Ам. пат. 2636876; РЖХим., 1954, реф. 31686.
555. A. D. F. Toy. Ам. пат. 2435252; Ch. A., 42, 2817 (1948).
556. A. D. F. Toy. Ам. пат. 2572076; Ch. A., 46, 775 (1952).
557. H. Zentfman, R. Mc Gillivray. Англ. пат. 653489; Ch. A., 45, 8808 (1951); Ам. пат. 2636020; Zbl. 1954, 9168; РЖХим., 1954, реф. 33433.
558. Фуракава, Ода. Цит. по РЖХим., 1957, реф. 19109.
559. H. Tolkmith. J. Am. Chem. Soc., 75, 5270, 5273 (1953).
560. J. A. Arvin. Ам. пат. 2058394; Ch. A., 31, 180 (1937).
561. Metallgesellschaft. Англ. пат. 706410; Ch. A., 49, 6988 (1955).
562. B. Helferich, H. G. Schmidt. Пат. ФРГ 905318; Zbl., 1954, 9168.
563. H. W. Coover. Ам. пат. 2682521; Ch. A., 48, 11111 (1954).
564. H. W. Coover, M. A. Mc Call. Ам. пат. 2716101; РЖХим., 1956, реф. 44981.
565. Франц. пат. 1172892 (1957).
566. H. Hönel. Ам. пат. 2272668; Ch. A., 36, 3585 (1942).
567. H. Newby. Англ. пат. 772486; Ch. A., 51, 13919 (1957).
568. H. W. Coover, M. A. Mc Call. Ам. пат. 2682522; Ch. A., 48, 11112 (1954).
569. А. А. Воронцова. Диссертация. Москва, 1953.
570. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитиков. Тезисы докладов IX Конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений. М., 1956, стр. 9.
571. В. В. Коршак, И. А. Грибова, В. К. Шитиков. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 210.
572. L. Acker. Chem. Ber., 88, 376 (1955).
573. Angew. Chem., 70, 350 (1958).
574. М. И. Кабачник, П. А. Российская. Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 403, 515.
575. Е. Л. Гефтер, М. И. Кабачник. Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 194.
576. Е. Л. Гефтер, И. К. Рубцова. Авт. свид. 111889; Бюлл. изобр., № 3, 100 (1958).
577. Англ. пат. 524510; Ch. A., 35, 6353 (1941).
578. V. V. Korshak. J. Polymer. Sci., 31, 319 (1958).
579. P. W. Morgan. Ам. пат. 2646420; Ch. A., 47, 10276 (1953).
580. Австрал. пат. 200947; РЖХим., 1957, реф. 32546.
581. H. Z. Lecher, R. A. Greenwood, K. C. Whitehouse, T. H. Chao. J. Am. Chem. Soc., 78, 5018 (1956).
582. H. Quitman и сотр. Франц. пат. 1083835; Chem. et Ind., 75, 96 (1956).
583. H. W. Coover, M. A. Mc Call. Ам. пат. 2716100; РЖХим., 1956, реф. 48804.
584. A. C. Haven. Ам. пат. 2716639; РЖХим., 1956, реф. 52593.
585. Т. М. Фрунзе, В. В. Коршак, В. В. Курашев, Г. С. Колесников, Б. А. Жубанов. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 783.

586. J. Liebig, F. Wöhler. Ann., 11, 9 (1834).
587. H. N. Stokes. Am. Chem. J., 17, 275 (1895); 18, 629 (1896); 19, 782 (1897).
588. R. Schenk, G. Römer. Ber., 57, 1343 (1924).
589. F. M. Jaeger, J. Beintema. Proc. Acad. Sci., Amsterdam, 35, 756 (1932).
590. A. M. Ficquelmont. C. r., 202, 423 (1936).
591. A. M. Ficquelmont. C. r., 204, 689, 867 (1937).
592. H. Schmitz-Dumont, O. Külkens. Z. anorg. allg. Chem., 238, 189 (1938).
593. O. Schmitz-Dumont, A. Braschos. Z. anorg. allg. Chem., 243, 113 (1939).
594. O. Schmitz-Dumont. Z. Electrochem., 45, 651 (1939).
595. H. Bode, H. Bach. Ber., 75, 215 (1942).
596. H. Bode. Angew. chem., 60, 67 (1948); 61, 438 (1949).
597. H. Bode. Z. anorg. allg. Chem., 252, 113 (1943).
598. F. Seel, J. Langer. Angew. Chem., 68, 461 (1956).
599. L. F. Audrieth, R. Steinmann. A. D. F. Toy. Chem. Rev., 32, 109 (1943).
600. O. Schmitz-Dumont. Angew. Chem., 50, 415 (1937).
601. A. M. Ficquelmont. Ann. chim., 12, 169 (1939).
602. R. Steinman, B. Schirmer, L. F. Audrieth. J. Am. Chem. Soc., 64, 2377 (1942).
603. J. Remond. Rev. prod. chim., 60, № 1236, 145, № 1237, 195 (1957).
604. B. Dishon. J. Am. Chem. Soc., 71, 2251 (1949).
605. K. H. Meyer, W. Lotmar, G. W. Pankow. Helv. chim. Acta, 19, 930 (1936).
606. F. Patat, F. Kollinsky. Makromol. chem., 6, 292 (1951).
607. F. Patat, K. Frömbling. Monatsch., 86, 718 (1955).
608. F. Patat, P. Derst. Angew. Chem., 71, 105 (1959).
609. J. A. Brydson. Plastics, 22, 384 (1957).
610. H. J. Kauth. Ам. пат. 2382423; Ch. A., 39, 4706 (1945).
611. D. Lipkin. Ам. пат. 2192921; Ch. A., 34, 4836 (1940).
612. F. Goldschmidt, B. Dishon. J. Polymer Sci., 3, 481 (1948).
613. B. Dishon, F. Goldschmidt. Ам. пат. 2586312; Ch. A., 46, 5361 (1952).
614. C. Hamalainen. Ам. пат. 2681295; Ch. A., 48, 12419 (1954).
615. C. J. Brown. J. Polymer Sci., 5, 465 (1950).
616. C. J. Brown. Ам. пат., 2374646; Ch. A., 40, 6885 (1946).
617. Англ. пат. 568594; Ch. A., 41, 4332 (1947).
618. F. R. Hurley. Ам. пат. 2637704; Ch. A., 47, 8292 (1953).
619. D. Lipkin. Ам. пат. 2214769; Ch. A., 35, 825 (1941).
620. R. J. A. Otto. J. Am. Chem. Soc., 80, 5894 (1958).
621. B. Dishon, Y. Hirshberg. J. Polymer Sci., 4, 75 (1949).
622. H. Rosset. C. r., 180, 750 (1925); Bull., [4], 37, 518 (1925).
623. C. P. Haber, D. L. Herring, E. A. Lawton. J. Am. Chem. Soc., 80, 2116 (1958).
624. W. A. Reeves, J. D. Guthrie. Ind. Eng. Chem., 48, 64 (1956).
625. H. Mark. Kunstoffe, 44, 541 (1954).
626. W. A. Reeves, O. J. Mc Millan, J. D. Guthrie. Textile Res. J., 23, 527 (1953).
627. W. A. Reeves, J. D. Guthrie. Ам. пат. 2809941, 2810701; Ch. A., 52, 2421, 10602 (1958).
628. J. D. Reid. Textile. Res. J., 26, 136 (1956).
629. W. A. Reeves, J. D. Guthrie. Ам. пат. 2668096; Ch. A., 48, 6710 (1954).
630. Albright a. Wilson Ltd. Англ. пат. 740269, 764313; Ch. A., 50, 17533 (1956); 51, 9216 (1957).
631. J. D. Guthrie, G. L. Drake, W. A. Reeves. Am. Dyestuff Reporter, 44, 328 (1955).
632. H. A. Schuyten, J. W. Weaver, J. D. Reid. Ind. Eng. Chem., 47, 1433 (1955).
633. W. A. Reeves, G. L. Drake, L. H. Chance, J. D. Guthrie. Textile Res. J., 27, 260 (1957).
634. Франц. пат. 1109922; РЖХим., 1958, реф. 45144.
635. F. Fekete. Ам. пат. 2831838; Ch. A., 52, 13314 (1958).
636. Д. И. Менделеев. Основы химии, II. 1947, стр. 168.
637. М. Я. Крафт, В. П. Парини. ДАН СССР, 77, 57 (1951).
638. М. Я. Крафт, В. П. Парини. Сб. статей по общей химии, т. 1. Изд-во АН СССР, 1953, стр. 716.
639. М. Я. Крафт, В. П. Парини. Там же, стр. 723.
640. М. Я. Крафт, В. П. Парини. Там же, стр. 729.
641. Chem. Eng. News, 35, № 21, 28 (1957).
642. W. Mahler, A. B. Burg. J. Am. Chem. Soc., 79, 251 (1957).
643. W. Kuchen, H. Buchwald. Angew. Chem., 68, 791 (1956).

644. W. Kuchen, H. G. Beckers. Angew. Chem., 71, 163 (1959).
645. J. E. Malovan, F. R. Hurley. Ам. пат. 2596935; Ch. A., 46, 9232 (1952).
646. M. L. Nielsen. Ам. пат. 2642405, 2648597; Ch. A., 47, 8943, 11750 (1953).
647. J. E. Malovan. Ам. пат. 2661263, 2661264, 2661342; Ch. A., 48, 2386 (1954).
648. H. K. Nason, M. L. Nielsen. Ам. пат. 2661341; Ch. A., 48, 2412 (1954).
649. Англ. пат. 683560; Specifications of Inventions, 5836 (1952).
650. M. Goering, R. Niedenzu. Chem. Ber., 89, 1774 (1956).
651. Б. В. Некрасов. Курс общей химии. Госхимиздат, 1955, стр. 398.
652. R. Klement, O. Koch. Chem. Ber., 87, 333 (1954).
653. M. Goering, K. Niedenzu. Chem. Ber., 89, 1771 (1956).
654. A. B. Burg, R. I. Wagner. J. Am. Chem. Soc., 75, 3872 (1953).
655. Chem. Eng. News, 35, № 15, 32 (1957).
656. T. Graham. Pogg. Ann., 32, 33 (1834).
657. B. Topley. Quart. Rev., 3, 345 (1949).
658. Albright a. Wilson Ltd. Lab. practice, 5, 23 (1956).
659. Э. Тило. ЖПХ, 29, 1621 (1956).
660. E. Thilo. Chem. Techn., № 2, 70 (1958).
661. М. А. Ракузина, А. А. Арсеньева. ЖРХО, 53, 376 (1921).
662. E. P. Plueddermann. Ам. пат. 2558380; Ch. A., 46, 1024 (1952).
663. G. M. Kosolapoff. Science, 108, № 2809, 485 (1948).
664. L. P. Kyrides. Ам. пат. 2510033; Ch. A., 44, 8361 (1950).
665. G. M. Kosolapoff. Ам. пат. 2486658; Ch. A., 44, 1644 (1950).
666. D. C. Hull, J. R. Snodgrass. Ам. пат. 2492153; Ch. A., 44, 3005 (1950).
667. A. Closse. Chem. Ztg., 81, 72, 103, 141 (1957).
668. J. F. Hide. Ам. пат. 2571039; Ch. A., 46, 2837 (1952).
669. Англ. пат. 687759; РЖХим., 1955, реф. 22524.
670. F. Feher и сотр. Chem. Ber., 90, 134 (1957).
671. F. Alfrey, F. Honn, H. Mark, J. Polymer Sci., 1, 102 (1946).
672. А. П. Крешков, Д. А. Каратеев. ЖПХ, 30, 1416 (1957).
673. Англ. пат. 706781; РЖХим., 1956, реф. 8243.
674. А. П. Крешков, Д. А. Каратеев. ЖОХ, 27, 2715 (1957).
675. C. E. Trautman. Ам. пат. 2488449; Ch. A., 44, 2287 (1950).
676. J. A. Benckiser. Пат. ФРГ 1025840 (1956).
677. W. Moschel, H. Jones, W. Noll. Нем. пат. 832499; Zbl., 1952, 6774.
678. F. A. Henglein, R. Lang, L. Schmack. Makromol. Chem., 22, 103 (1957).
679. E. Thilo, J. Plätschke. J. anorg. allg. Chem., 260, 297 (1949).
680. W. Zimmerschied. Ам. пат. 2727010; РЖХим., 1956, реф. 79129.
681. W. E. Hanford, R. M. Joyce. Ам. пат. 2478390; Ch. A., 44, 1126 (1950).
682. J. A. Bittles, R. M. Joyce. Ам. пат. 2559754; Ch. A., 46, 1026 (1952).
683. R. L. Mc Connel, H. W. Coover. J. Am. Chem. Soc., 78, 4453 (1956).
684. В. А. Кухтин, Г. Камай, Л. А. Синченко. ДАН СССР, 118, 505 (1958).
685. В. А. Кухтин, Г. Камай. ЖОХ, 28, 1196 (1958).
686. J. Weaver. Ам. пат. 2778747; РЖХим., 1959, реф. 25904.
687. J. L. Parker. Ам. пат. 2382812; Ch. A., 39, 5121 (1945).
688. M. W. Hill, R. H. Jones. Ам. пат. 2640053; Ch. A., 47, 7773 (1953).
689. M. W. Hill, R. H. Jones. Ам. пат. 2712528; Ch. A., 49, 16420 (1955).
690. H. C. H. Jensen, W. Lowenstein. Франц. пат. 1080492; РЖХим., 1957, реф. 24400.
691. J. M. Musselman, R. E. Knowlton. Ам. пат. 2698296; РЖХим, 1956, реф. 66115.
692. Ю. Катаяма, М. Нагано. J. Soc. Synth. Org. Chem., 11, № 10, 11 (1953). (Перевод ВИНИТИ АН СССР № 6448/6).
693. А. И. Динцес, А. И. Дружинина. Синтетические смазочные масла. М., Гостоптехиздат, 1958.
694. W. H. Woodstock. Ам. пат. 2568784; Ch. A., 46, 3066 (1952).
695. L. Orthner, M. Reuter. Пат. ФРГ 1009629; РЖХим., 1958, реф. 68358.
696. Г. С. Петров, Б. Н. Рутовский, И. П. Лосев. Технология синтетических смол и пластических масс. М.— Л., Госхимиздат, 1946.
697. Э. И. Барг. Технология синтетических пластических масс. Л., Госхимиздат, 1954.
698. З. А. Роговин. Основы химии и технологии производства синтетических волокон. М., Гизлегпром., 1957.
699. В. А. Каргин, Т. И. Соголова. ДАН СССР, 108, 662 (1956).
700. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова. ЖФХ, 30, 1903 (1956).
701. В. А. Каргин, Т. И. Соголова. ЖФХ, 31, 1328 (1957).
702. А. А. Берлин. Усп. хим., 27, 94 (1958).
703. Chem. Week, 81, № 12 (part I), 86 (1957).
704. J. H. Kauth. Ам. пат. 2334710; Ch. A., 38, 2768 (1944)

705. P. Duval. Corros et Anticorr., 5, 189 (1957).
706. Chem. Week, 81, № 12 (part II), 237 (1957).
707 Chem. Week, 81, № 12 (part I), 54 (1957).
708. British Chemicals and their Manufacturers. London, 1957.
709. Chem. Week, 81, № 12 (part II), 557 (1957).
710. Umschau, 53, 279 (1953).
711. J. D. Brandner. Канадск. пат. 509645; РЖХим., 1957, реф. 2574.
712. G. D. Jefferson, E. K. Stigger. Канадск. пат. 509646; РЖХим., 1958, реф. 13058.
713. Датск. пат. 78543; РЖХим., 1957, реф. 28629.
714. J. Puig. Rev. plast., 8, 329 (1957); Цит. по РЖХим., 1959, реф. 10130.
715. J. M. Gottlieb. Text. Res., J., 26, 156 (1956).
716. С. Хасимото, И. Фурукава. Химия и технология полимеров, 2, № 5, 92 (1958).
717. П. А. Симигин, М. Н. Зусман, Ф. И. Райхлин. Защитные пропитки текстильных материалов. М., Гизлегпром., 1957.
718. Rub. a. Plastics Age, 37, 98, 103, 289, 375 (1956); 38, 877 (1957); Kunstoffe, 46, 148 (1956).
719. R. A. Pingree, R. C. Ackerman. Ам. пат. 2488034; Ch. A., 44, 2280 (1950).
720. Англ. пат. 690291; РЖХим., 1954, реф. 36911.
721. G. Jones, S. Soll. Ам. пат. 2452054. Ch. A., 43, 1126 (1949).
722. G. Jones, W. Juda, S. Soll. Ам. пат. 2452055; Ch. A., 43, 1126 (1949).
723. B. Lehman, J. Lintver, P. Williame. Франц. пат. 1100929; РЖХим., 1957, реф. 24509.
724. A. F. Schrodt. Франц. пат. 1059731; Zbl., 1955, 3524.
725. M. R. Burnell, J. E. Flinn. Ам. пат. 2582961; Ch. A., 46, 3291 (1952).
726. Вестник ТЭИ, № 1, 52 (1958).
727. A. E. Malowan. Канадск. пат. 515267; РЖХим., 1956, реф. 79380.
728. M. L. Nielsen. Text. Res. J., 27, 603 (1957).
729. M. L. Nielsen и сотр. Ам. пат. 2596936—2596939; Ch. A., 46, 9233 (1952).
730. C. Hamalainen, J. D. Guthrie. Text. Res., J., 26, 141 (1956).
731. R. F. W. Ratz, C. J. Grundmann. Ам. пат. 2858306. (1957); C. A. Redfarn, H. Coates. Англ. пат. 788785; Ch. A., 52, 9624 (1958).
732. A. J. McQuadi. Am. Dyestuff Reporter, 44, 749 (1955).
733. J. G. Frick, J. W. Weaver, J. D. Reid. Text. Res. J., 25, 100 (1955).
734. G. E. Walter. Ам. пат. 2660542, 2660543; Ch. A., 48, 1700 (1954).
735. Англ. пат. 721341; РЖХим., 1958, реф. 6440.
736. Science News Letter 12/XI—56.
737. J. D. Reid, J. G. Frick, R. L. Arcenaux. Textil Res. J., 26, 137 (1956).
738. C. Hamalainen, W. A. Reeves, J. D. Guthrie. Textil Res., J., 26, 145 (1956).
739. R. G. Beaman. Ам. пат. 2854434; Ch. A., 53, 1825 (1959).
740. E. Simon, F. W. Thomas. Ам. пат. 2577279; Ch. A., 46, 3324 (1952).
741. Chem. Week, 81, № 12 (part II), 549 (1957).
742. Fibres, 18, 400 (1957).
743. Chem. Week, 79, № 24, 60 (1956).
744. Р. Кунин, Р. Майерс. Ионообменные смолы. М., ИЛ, 1952.
745. G. H. Oshorn. «Synthetic Ion-Exchangers», London, 1955.
746. A. de Kat. Ind. chim. belge, 21, 457 (1956); Химия и технология полимеров, № 3, 106 (1957).
747. J. M. Hutcheon. Chem. a. Proc. Eng., 35, 12, 379 (1954); 36, 5 (1956).
748. R. Kunin. Ind. Eng. Chem., 44, 79 (1952).
749. G. Naumann. Chem. Techn., 7, 255 (1955).
750. В. С. Титов. Вестник ТЭИ, № 1, 44 (1957).
751. R. Kunin и сотр. Ann. Chem., 28, 729 (1956).
752. R. Kunin. Ind. Eng. Chem., 44, 79 (1952).
753. А. Б. Пашков, В. С. Титов. Хим. пром., 1958, 270.
754. J. I. Bregman, J. Murata. J. Am. Chem. Soc., 74, 1867 (1952).
755. E. Tooper, J. D. Amice, J. I. Bregman. Drug. a. Allied Inds, 39, 9 (1953).
756. Н. К. Щипакина, Е. М. Немировская, М. М. Сенявин. ЖАХ, 12, 70 (1957).
757. N. F. Kember, R. A. Wells. Nature, 175, 512 (1955).
758. A. F. Finelli. Ам. пат. 2748159; РЖХим., 1958, реф. 23303.
759. Хэ Бин-линь, Цянь Лун-жуй. Цит. по РЖХим., 1958, реф. 62849.
760. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина. Усп. хим., 24, 69 (1955).

761. W. Buser и сотр. Chimia, 9, № 4, 73 (1955).
762. Chem. Ind., 8, 422 (1956).
763. R. N. Bell. Ind. Eng. Chem., 40, 1464 (1948).
764. J. Cymerman-Craig, D. Martin, M. Moyle, P. C. Wailes. Austral. J. Chem., 9, 373 (1956).
765. F. Piorri, G. Favine. Цит. по РЖХим., 1957, реф. 41128.
766. J. Thesing, F. H. Funk. Chem. Ber., 89, 2498 (1956).
767. A. M. Galinsky, J. E. Gearin, E. E. Smissman. Цит. по РЖХим. 1958, реф. 14518.
768. D. S. Matteson, H. R. Snyder. J. Am. Chem. Soc., 79, 3610 (1957).
769. C. T. Elston. Диссертация. Ch. A., 49, 2997 (1955).
770. A. Bertho. Chem. Ber., 90, 29 (1957).
771. H. J. Schmid, A. Hunger, K. Hoffman. Helv. Chim. Acta, 39, 607 (1956).
772. J. E. Banfield, W. Davies, B. C. Ennis, S. Muddleton, Q. N. Porter. J. Chem. Soc., 1956, 2603.
773. Икэда, Канахара, Нисикава. Цит. по РЖХим., 1958, реф. 17973.
774. G. Traverso. Gaz. chim. Ital., 87, 76 (1957).
775. N. Mosby. J. Am. Chem. Soc., 74, 2564 (1952).
776. F. Uhlig. Angew. Chem., 66, 435 (1954).
777. C. R. Hauser, C. J. Eby. J. Am. Chem. Soc., 79, 728 (1957).
778. W. Davies, S. Middleton. Chem. a. Ind., 1957, 599.
779. C. Djerassi G. Pettit. J. org. Chem., 22, 393 (1957).
780. M. S. Newman, R. M. Wise. J. Am. Chem. Soc., 78, 450 (1956).
781. J. Thesing, H. Remboch, S. Willersinn, F. Funk. Angew. Chem., 68, 387 (1956).
782. S. Dev. J. Indian. Chem. Soc., 33, 703(1956); 34, 169 (1957).
783. S. Dev. Chem. a. Ind., 1954, 1071.
784. P. D. Gardner. J. Am. Chem. Soc., 76, 4550 (1954).
785. Накадзава и сотр. Цит. по РЖХим., 1956, реф. 74884, 78106; Ch. A., 49, 1631 (1955).
786. H. R. Snyder, C. T Elston. J. Am. Chem. Soc., 77, 364 (1955).
787. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, В. Д. Вильчевская. ДАН СССР, 111, 362 (1956).
788. А. Н. Несмеянов, Н. А. Волькенау, В. Д. Вильчевская. ДАН СССР, 118, 512 (1958).
789. C. R. Hauser, C. J. Eby. J. Am. Chem. Soc., 79, 725 (1957).
790. H. R. Snyder, C. T. Elston. J. Am. Chem. Soc., 76, 3039 (1954).
791. F. A. L. Anet, P. M. G. Bavin, M. J. S. Dewar. Canad. J. Chem., 35, 180 (1957).
792. H. R. Snyder, C. T. Elston, D. B. Kellom. J. Am. Chem. Soc., 75, 2014 (1953).
793. H. R. Snyder, C. T. Elston. J. Am. Chem. Soc., 76, 3039 (1954).
794. W. E. Truce, J. A. Simms. J. Org. Chem., 22, 617 (1957).
795. R. K. Hill, R. T. Conley. Chem. a. Ind., 1956, 1314.
796. E. C. Horning, V. L. Stromberg, H. A. Lloyd. J. Am. Chem. Soc. 74, 5153 (1952).
797. P. D. Gardner. J. Am. Chem. Soc., 77, 4674 (1955).
798. D. W. Hein, R. J. Alheim, J. J. Leavitt. J. Am. Chem. Soc., 79, 427 (1957).
799. H. R. Snyder, R. W. Roeske. J. Am. Chem. Soc., 74, 5820 (1952).
800. H. R. Snyder, F. X. Werber. J. Am. Chem. Soc., 72, 2962, 2965 (1950).
801. J. P. Kispersky, K. Klager. J. Am. Chem. Soc., 77, 5433 (1955).
802. F. D. Popp, W. E. Mc Ewen. Chem. Rev., 58, 321 (1958).
803. L. D. Freedman, G. O. Doak. Chem. Rev., 57, 479 (1957).
804. L. M. Reed, L. A. Wenzel, J. B. O'Hara. Ind. Eng. Chem., 48, 205 (1956).
805 Англ. пат. 739022; РЖХим., 1957, реф. 16858.
806. W. Zimmerschied, H. Shalit. Ам. пат. 2726991; РЖХим., 1956, реф. 79130.
807. W. W. Crouch, J. F. Howe. Канадск. пат. 514619; РЖХим., 1957, реф. 24798.
808. H. V. Smith. Brit. plastics, 27, 213 (1954).
809. A. Indelli. Metallurgia ital., 49, 333 (1957).
810. G. B. Hatch. Ам. пат. 2742369; Ch. A., 50, 11224 (1956).
811. K. Asboth. Франц. пат. 1042639; РЖХим., 1956, реф. 48164.
812. D. Lipkin. Ам. пат. 2109490; Ch. A., 32, 3144 (1938).
813. O. Beeck, J. W. Givens, E. C. Williams. Proc. Roy. Soc., 177 A, 103 (1940).
814. A. Geiger. Textil Rundschau, 12, 560 (1957).
815. Фудзита, Имаи. Цит. по РЖХим., 1958, реф. 23595.

816. Х и г а с и, Т о н а м и. Яп. пат. 8896; РЖХим., **1958**, реф. 34803.
817. R. E. D o n a l d s o n, C. C. W h i t e. Ам пат. 2743193; РЖХим., **1958**, реф. 34784.
818. Х и р а т а, К о б а я с и. Цит. по РЖХим., **1958**, реф. 10063, 66276.
819. W. L i n k e. Цит. по РЖХим., **1957**, реф. 28319.
820. J. L. W i n k l e, R. C. M o r r i s. Ам. пат. 2681920; Ch. A., **49**, 6989 (1955).
821. P. W. B. S e m m e n s, G. E. P e n k e t h. Пат. ФРГ 946011; РЖХим., **1958**, реф. 52855.
822. Франц. пат. 1108660; РЖХим., **1958**, реф. 46199.
823. S. N i t z s c h e, M. W i c k. Пат. ФРГ 930481; РЖХим., **1956**, реф. 76387; англ. пат. 765744; Ch. A., **51**, 9202 (1957).
824. H. E l l e r h o r s t. Ам. пат. 2553643; Ch. A., **45**, 7818 (1951).
825. M. M. S p r u n g. Ам. пат. 2472629; Ch. A., **43**, 6464 (1949).
826. M. M. S p r u n g. Ам. пат. 2484595; Ch. A., **44**, 1741 (1950).
827. Бельг. пат. 539823 (1954).
828. C. A. R e d f a r n. Ам. пат. 2822255 (1954).
829. Англ. пат. 801929; РЖХим., **1959**, реф. 76822.
830. G. F. L u d v u k, G. C. D e c k e r. J. Econ. Entomol., **40**, 97 (1947).
831. Rub. a. Plastics Age., **39**, 3, 211 (1958).
832. M. G. C h u r c h. Brit. Plastics, **28**, 495 (1955).
833. M. M. P o s t e l n e k. Rubber World, **136**, 543 (1957).
834. Chem. Eng. News, **35**, № 46, 49 (1957).

УКАЗАТЕЛЬ ТАБЛИЦ

НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Непредельные фосфорорганические кислоты

Хлорангидриды непредельных фосфорорганических кислот

Амиды непредельных фосфорорганических кислот

Эфиры непредельных фосфорорганических кислот и предельных спиртов

Эфиры α, β-непредельных фосфиновых кислот

Эфиры β,γ-непредельных фосфиновых кислот

Ди- и триамиды кислот фосфора. Моно-, ди- и триэтиленимиды кислот фосфора

РЕФРАКЦИИ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

КАРБОЦЕПНЫЕ И ГЕТЕРОЦЕПНЫЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ФОСФОР В БОКОВЫХ ЦЕПЯХ

Способность к полимеризации и свойства полимеров β, γ-непредельных эфиров некоторых фосфиновых кислот (см. также табл. 96 и 98)

Полимеры и сополимеры кислот фосфора и их производных, содержащих кратные связи или этилениминные кольца

Полимеры и сополимеры непредельных кислот и их эфиров с предельными спиртами

Полимеры и сополимеры α, β-непредельных фосфиновых кислот и их эфиров

Полимеры и сополимеры эфиров β, γ-непредельных фосфиновых кислот, фосфиновых кислот с двумя кратными связями и фосфонокарбоновых кислот типа $ROOC{-}R'{-}PO(OR'')_2$, где R — непредельный радикал

Полимеры и сополимеры непредельных эфиров неорганических кислот фосфора (фосфористой, фосфорной и амидофосфорных)

Полимеры и сополимеры эфиров предельных фосфорорганических (фосфинистых, фосфиновых и фосфонкарбоновых) кислот и непредельных спиртов

Полимеры и сополимеры эфиров фосфинистых кислот

Полимеры и сополимеры эфиров фосфиновых кислот

Полиэфиры, боковые цепи которых соединены с фосфором связью С—Р

Высокомолекулярные соединения, содержащие в главной цепи фосфор, азот и другие элементы

Высокомолекулярные соединения на основе тетраметилолфосфонийхлорида (ТМФХ) (95%-ного) и окиси триметилолфосфина (ОТМФ)

Продукты теломеризации с участием фосфорорганических соединений

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Евгений Леонидович Гефтер

Фосфорорганические мономеры и полимеры

Утверждено к печати Институтом элементоорганических соединений Академии наук СССР

Редактор издательства *И. П. Лоскутова*. Технический редактор *И. В. Кузьмин*.

РИСО АН СССР № 23—18В. Сдано в набор 9/X 1959 г. Подписано к печати 22/I 1960 г.
Формат 70×108$^{1}/_{16}$. Печ. л. 18. Усл. печ. л. 24,31 Уч.-издат. л 24,2. Тираж 6000 экз. Т-01568.
Изд. №. 3993. Тип. зак. № 2322.

Цена 18 руб. 90 коп.

Издательство Академии наук СССР. Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
22	15 св.	-3)-4-фосфиновой	-3-фосфиновой
40	1-я формула сн.	$>\overset{\mid}{P}-C-$ $\diagdown O \diagup$	$>\overset{\mid}{P}-\overset{R'}{\overset{\mid}{C}}-$ $\diagdown O \diagup$
41	Формула (III)	$-C-CCl_2$ $\diagdown O \diagup$	$-CH-CCl_2$ $\diagdown O \diagup$
53	2 и 3 св.	(OR_2)	$(OR)_2$
53	3 св.	C_6H_8	C_9H_8
110	Заголовок табл. 59	карболкоксиарилфосфинов	карбалкоксиарилфосфинов
197		$-CH-\overset{\mid}{C}H-$	$-\underset{\vdots}{CH}-\overset{\mid}{C}H-$
253	14 св.	полифосфонитрилхлорид	фосфонитрилхлорид

Е. Л. Гефтер